

**Experimentelle und theoretische Untersuchungen
zur Hydrierung mit eisenbasierten
bifunktionalen Katalysatoren**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Universität zu Köln

vorgelegt von
Adrian von der Höh
aus Dortmund

Köln 2011

Berichterstatter: Prof. Dr. Albrecht Berkessel
Prof. Dr. Bernd Goldfuß

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Mai 2011

Danksagung

Diese Doktorarbeit wurde im Zeitraum von Juli 2007 bis Mai 2011 unter Anleitung von *Herrn Prof. Dr. Albrecht Berkessel* angefertigt, dem ich an dieser Stelle für die interessante Themenstellung und die zahlreichen Diskussionen danken möchte, welche entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit danke ich *Herrn Prof. Dr. Bernd Goldfuss*. Ich danke meinem Laborkollegen *Herrn Sarwar Aziz* und allen Arbeitskreismitgliedern für die Hilfsbereitschaft in chemischen und nicht-chemischen Angelegenheiten sowie für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen geführten Diskussionen.

Für die Zusammenarbeit während ihrer Forschungszeiten an der *Universität zu Köln* danke ich *Herrn Dr. Nicolas Leconte* und *Herrn Sebastian Reichau*.

Für gute Zusammenarbeit im Rahmen von Kooperationen danke ich *Prof. Dr. Dr. h.c. Wolfgang Lubitz*, *Dr. Eckhard Bill*, *Dr. Eberhard Grothe* und *Bernd Mienert* (alle: *Max Planck Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr*) sowie *Prof. Dr. Ben Feringa* und *Rosalba Bellini* (beide: *University of Groningen, The Netherlands*).

Für hilfreiche Kommunikation in diese Arbeit betreffenden Einzelaspekten danke ich *Prof. Dr. Kendall N. Houk* (Winstein Chair in Organic Chemistry an der *University of California, Los Angeles, U.S.A.*), *Prof. em. Dr. Charles P. Casey* (*University of Wisconsin-Madison, U.S.A.*), *Assistant-Prof. Dr. Hairong Guan* (*University of Cincinnati, U.S.A.*), *Prof. Dr. Peter R. Schreiner* und *Dr. Parham Rooshenas* (beide: *Justus-Liebig-Universität Giessen*) sowie *Dr. Edward J. Reijerse* (*Max Planck Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr*) und *Dr. Dirk Blunk* (*Universität zu Köln*).

Allen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie danke ich für ihre Unterstützung. Besonders zu nennen sind *Herr Dr. Jörg M. Neudörfl* und *Herr Dr. Hans Lex* für die durchgeführten Röntgenstrukturanalysen, *Frau Susanne Geuer* sowie *Herr AOR Dr. Wolfgang Klug* für die Unterstützung bei organisatorischen Fragen, *Herr Christof Schmitz* für die Anfertigung

von Elementaranalysen und *Herr Herbert Hartmann* und Mitarbeiter sowie *Herr Dietmar Rutsch* für die zuteilgewordene Unterstützung in technischen Angelegenheiten.

Weiterhin danke ich *Herrn Dr. Lars Packschies* und allen weiteren Mitarbeitern des *Zentrums für angewandte Informatik* der *Universität zu Köln* für Ihre Unterstützung bei der Nutzung der Hochleistungsrechner des Regionalen Rechenzentrums.

Den Firmen *Interchim* und *Grace* danke ich dafür, dass sie automatisierte Chromatographiesysteme testweise zur Verfügung stellten, welche die Aufreinigung einiger Metallkomplexe ermöglichten.

Für die kritische Durchsicht dieser Arbeit danke ich *Frau Silvia Elfert*, *Herrn Florian Kaletta*, *Herrn Dr. Peter Huy*, *Frau Angela Heinsch*, *Herrn Dr. Eckhard Bill*, *Herrn David Müller*, *Frau Carolina Meinert* und *Herrn Mazian Skali*.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung.....	1
1.1 Hergestellte Eisenkomplexe	2
1.2 Katalyseergebnisse	3
1.3 Mechanistische Untersuchungen	5
2. Einleitung.....	8
3. Kenntnisstand.....	10
3.1 Aktivierung von molekularem Wasserstoff	10
3.1.1 Aktivierung von Wasserstoff durch Hydrogenasen	11
3.1.2 Übergangsmetallvermittelte Wasserstoffaktivierung	15
3.1.3 Metallhydride.....	18
3.2 Cyclopentadienon und -dienyl-Eisencarbonylkomplexe (η^2 -CpO)Fe(CO) _x R.....	23
3.3 Cyclopentadienyleisenhydriddicarbonylkomplexe (η^5 -CpOH)Fe(CO) ₂ H	25
3.4 Phosphoramiditliganden	30
3.5 Computerchemische Verfahren	34
3.5.1 DFT-Studien des Reaktionsmechanismus des <i>Shvo</i> -Katalysators.....	35
3.5.2 DFT-Studie des Reaktionsmechanismus bifunktionaler Cyclopentadienoneisenkomplexe.....	39
4. Zielsetzung und Konzeption	44
4.1 Ein eisenbasierter Hydrierkatalysator als Modell der Hmd-Hydrogenase.....	44
4.2 Strukturelle Modifikationen und Prozessoptimierung.....	45
4.3 Praktische und theoretische mechanistische Untersuchungen.....	46
4.4 Chirale Modifizierung des Eisenkatalysators.....	47
5. Durchführung und Ergebnisse.....	49
5.1 Synthese von Eisentricarbonyl- und Eisenhydriddicarbonylkomplexen	49
5.2 Synthese chiraler Phosphoramiditliganden.....	53
5.3 Synthese chiraler Eisendicarbonylkomplexe durch CO-Ligandenaustausch.....	58
5.4 Katalyse mit achiralen und chiralen Eisendicarbonylkomplexen	68
5.4.1 Katalyse mit achiralen isolierten Eisendicarbonylkomplexen	68
5.4.2 Katalyse mit <i>in situ</i> aus Präkatalysatoren generierten achiralen Katalysatoren	70
5.4.3 Katalyse mit <i>in situ</i> aus Präkatalysatoren generierten chiralen Katalysatoren.....	72
5.5 Experimentelle Untersuchungen der Katalysatoreigenschaften	78
5.5.1 ⁵⁷ Fe-mößbauerspektroskopische und cyclovoltammetrische Untersuchungen von Komplex 10	78
5.5.2 ¹ H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Katalysators (<i>S</i>)- 141	80
5.6 Theoretische Untersuchungen der Reaktionsmechanismen mit DFT-Methoden	81
5.6.1 DFT-Studien der Wasserstoffaufnahme von Komplex 9	82
5.6.2 DFT-Studien der Carbonyl-Hydrierung.....	88

5.6.3 DFT-Studien der Imin-Hydrierung.....	92
5.6.4 DFT-Studien der ⁵⁷ Fe-Mößbauereigenschaften	96
6. Diskussion.....	98
6.1 Diskussion synthetischer Arbeiten	98
6.1.1 Achirale Eisentricarbonylkomplexe	99
6.1.2 Generierung der katalytisch aktiven Spezies.....	103
6.1.3 Chirale Phosphoramiditliganden	106
6.1.4 Chirale Phosphoramiditeisenkomplexe.....	108
6.2 Diskussion der durchgeführten Katalysen.....	114
6.2.1 Mit achiralen Eisenkomplexen durchgeführte Katalysen.....	114
6.2.2 Mit chiralen Eisenkomplexen durchgeführte Katalysen	119
6.3 Diskussion der Reaktionsmechanismen	135
6.3.1 ⁵⁷ Fe-mößbauerspektroskopische Studien	135
6.3.2 Cyclovoltammetrische Studien	140
6.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen.....	141
6.3.4 Theoretische Untersuchungen der Reaktionsmechanismen	144
7. Ausblick	158
8. Experimenteller Teil	161
8.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen	161
8.1.1 Lösemittel und Reagenzien.....	161
8.1.2 Kieselgel	161
8.1.3 Inertgas	161
8.1.4 Glovebox	161
8.1.5 Schmelzpunktbestimmung (Smp).....	162
8.1.6 ⁵⁷ Fe-Mößbauerspektroskopie	162
8.1.7 Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	162
8.1.8 Gaschromatographie (GC)	163
8.1.9 Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC-MS)	163
8.1.10 Electron-Impact-Massenspektrometrie (EI-MS).....	163
8.1.11 Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS).....	163
8.1.12 Elementaranalyse (EA).....	163
8.1.13 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)	163
8.1.14 Röntgenstrukturanalyse (X-Ray)	164
8.1.15 Kugelrohrdestille.....	164
8.1.16 Anmerkung zu Laborjournalnummern	164
8.2 Synthese ungesättigter Substrate	165
8.2.1 Synthese von 2,2-Dimethyl-N-(α -methyl-benzyliden)-propylamin 14	165
8.3 Synthese achiraler Eisentricarbonylkomplexe	167
8.3.1 Synthese von 1,8-Di(trimethylsilyl)-1,7-octadiin 59	167

8.3.2 Synthese von Tricarbonyl(1,3-bis(trimethylsilyl)-4,5,6,7-tetrahydro-2 <i>H</i> -inden-2-on)eisen(0) 5	170
8.3.3 Synthese von Dicarboxylhydro[(1,2,3,3a,7a- η^5)-4,5,6,7-tetrahydro-2-hydroxy-1,3-bis(trimethylsilyl)-1 <i>H</i> -inden-1-yl]eisen 2	172
8.3.4 Synthese von Bis[3-(trimethylsilyl)prop-2-in-1-yl]ether 105	174
8.3.5 Synthese von Tricarbonyl(4,6-bis(trimethylsilyl)-1 <i>H</i> -cyclopenta[c]furan-5(3 <i>H</i>)-on)eisen(0) 6	176
8.3.6 Synthese von Dicarboxyl[(3a,4,5,6,6a- η^5)-1,3-dihydro-5-hydroxy-4,6-bis(trimethylsilyl)-4 <i>H</i> -cyclopenta[c]furan-4-yl]hydroeisen 10	179
8.3.7 Synthese von [(2,3,4,5- η^4)-2,5-Bis(trimethylsilyl)-2,4-cyclopentadien-1-on]tricarbonyleisen 7	185
8.3.8 Synthese von Tricarbonyl[(2,3,4,5- η^4)-3,4-diphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-2,4-cyclopentadien-1-on]eisen 111	187
8.3.9 Synthese von Tricarbonyl[(2,3,4,5- η^4)-2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on]eisen 8	190
8.4 Synthese chiraler Phosphoramidite	194
8.4.1 Synthese von (<i>S_a</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyldinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]dioxaphosphopin-4-amin (<i>S</i>)- 75	194
8.4.2 Synthese von <i>O,O'</i> -(<i>S_a</i>)-(1,1'-Dinaphthyl-2,2'-diyl)- <i>N,N</i> -diethylphosphoramidit (<i>S</i>)- 114	195
8.4.3 Synthese von (<i>S_a</i>)-Binol-(<i>N,N</i> -diisopropyl)-phosphoramidit (<i>S</i>)- 116	196
8.4.4 Synthese von (<i>R_a</i>)-(1,1'-Dinaphthyl-2,2'-diyl)- <i>N</i> -(1-morpholinyl)-phosphoramidit (<i>R</i>)- 119	199
8.4.5 Synthese von (11 <i>bS_a</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl-2,6-bis(2-naphthalinyl)dinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]dioxaphosphopin-4-amin (<i>S</i>)- 120	200
8.4.6 Synthese von (11 <i>bS_a</i>)-2,6-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]- <i>N,N</i> -dimethyldinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]dioxaphosphopin-4-amin (<i>S</i>)- 123	202
8.5 Synthese chiraler Eisendicarbonylkomplexe	204
8.5.1 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1 <i>H</i> -cyclopenta[c]furan-5(3 <i>H</i>)-on]dicarbonyl[(11 <i>bS_a</i>)-8,9,10,11,12,13,14,15-octahydro- <i>N,N</i> -dimethyldinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]dioxaphosphopin- κ <i>P</i> -4-amin]eisen (<i>S</i>)- 134	204
8.5.2 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1 <i>H</i> -cyclopenta[c]furan-5(3 <i>H</i>)-on]dicarbonyl[(11 <i>bS_a</i>)-8,9,10,11,12,13,14,15-octahydro- <i>N,N</i> -dimethyl-2,6-diphenyldinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]dioxaphosphopin- κ <i>P</i> -4-amin]eisen (<i>S</i>)- 18	206
8.5.3 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1 <i>H</i> -cyclopenta[c]furan-5(3 <i>H</i>)-on]dicarbonyl[(11 <i>bS_a</i>)- <i>N,N</i> -dimethyldinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]dioxaphosphopin- κ <i>P</i> -4-amin]eisen (<i>S</i>)- 129	211
8.5.4 Synthese von Dicarboxyl[(<i>S_a</i>)- <i>N,N</i> -dimethyldinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]dioxaphosphopin- κ <i>P</i> -4-amin]-[(1,3,3a,7a)- η^4 -4,5,6,7-tetrahydro-1,3-bis(trimethylsilyl)-2 <i>H</i> -inden-2-on]eisen (<i>S</i>)- 130	220

8.5.5 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>c</i>]furan-5(3 <i>H</i>)-on]dicarbonyl[(11bS _a)- <i>N,N</i> -diethyldinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-amin]eisen (<i>S</i>)- 131	222
8.5.6 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>c</i>]furan-5(3 <i>H</i>)-on]dicarbonyl[(11bS _a)- <i>N,N</i> -diisopropyldinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-amin]eisen (<i>S</i>)- 132	223
8.5.7 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>c</i>]furan-5(3 <i>H</i>)-on]dicarbonyl[4-[(<i>R</i> _a)-dinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-yl]-morpholin]eisen (<i>R</i>)- 133	225
8.5.8 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>c</i>]furan-5(3 <i>H</i>)-on]dicarbonyl[(11bS _a)- <i>N,N</i> -dimethyl-2,6-bisphenyldinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>]-[1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-amin]eisen (<i>S</i>)- 135	227
8.5.9 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>c</i>]furan-5(3 <i>H</i>)-on]dicarbonyl[(11bS _a)- <i>N,N</i> -dimethyl-2,6-bis(2-naphthalinyl)dinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-amin]eisen (<i>S</i>)- 136	231
8.5.10 Synthese von [(11bS _a)-2,6-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]- <i>N,N</i> -dimethyldinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]-dioxaphosphepin- κ P-4-amin][(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-bis(trimethylsilyl)-1 <i>H</i> -cyclopenta[<i>c</i>]furan-5(3 <i>H</i>)-on]dicarbonyleisen (<i>S</i>)- 137	233
8.5.11 Synthese von Dicarbonyl[(11bS _a)- <i>N,N</i> -dimethyldinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]-dioxaphosphepin- κ P-4-amin][(2,3,4,5- η^4)-2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on]eisen (<i>S</i>)- 16	235
8.5.12 Synthese von [(2,3,4,5- η^4)-2,5-Bis(trimethylsilyl)-2,4-cyclopentadien-1-on]-dicarbonyl[(11bS _a)- <i>N,N</i> -dimethyldinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-amin]eisen (<i>S</i>)- 138	239
8.5.13 Synthese von [(2,3,4,5- η^4)-2,5-Bis(trimethylsilyl)-2,4-cyclopentadien-1-on]-dicarbonyl[(11bS _a)- <i>N,N</i> -diethyldinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-amin]eisen (<i>S</i>)- 17	241
8.6 Katalyse mit achiralen und chiralen Eisencarbonylkomplexen	243
8.6.1 Hydrierung von Acetophenon 11 mit dem isolierten Hydridkatalysator 10	243
8.6.2 Hydrierung des Imins 14 mit dem isolierten Hydridkatalysator 10	244
8.6.3 Hydrierung von Acetophenon 11 mit <i>in situ</i> generierten Hydridkomplexen	245
8.6.4 Hydrierung von Acetophenon 11 mit <i>in situ</i> generierten, chiralen Eisenhydridkatalysatoren	247
8.7 Ergebnisse von DFT-Studien der Reaktionsmechanismen	253
8.7.1 Wasserstoffmolekül	253
8.7.2 Nicht-klassischer Diwasserstoffkomplex 19	253
8.7.3 Eisendicarbonylkomplex 9	255
8.7.4 Übergangszustand ts3 für die Wasserstoffspaltung	256
8.7.5 Eisenhydriddicarbonylkomplex 10	257
8.7.6 Acetophenon 11	259
8.7.7 (<i>S</i>)-1-Phenylethanol 12	260

8.7.8	Komplex 24 zwischen Acetophenon und Eisenhydriddicarbonylkomplex	261
8.7.9	Übergangszustand ts4 für die Wasserstoffübertragung auf Acetophenon.....	263
8.7.10	Komplex 25 zwischen 1-Phenylethanol und dehydrogeniertem Eisendicarbonylkomplex	265
8.7.11	Komplex 26 zwischen 1-Phenylethanol und dehydrogeniertem Eisendicarbonylkomplex	267
8.7.12	2,2-Dimethyl- <i>N</i> -(α -methyl-benzyliden)-propylamin 14	269
8.7.13	(<i>R</i>)- <i>N</i> -(1-Phenylethyl)- <i>tert</i> -butylamin 15	270
8.7.14	Komplex 27 zwischen dem Imin und dem Eisenhydriddicarbonylkomplex	271
8.7.15	Übergangszustand ts5 der Protonierung des Imins	273
8.7.16	Komplex 28 zwischen Iminiumion und deprotoniertem Eisenhydrid- dicarbonylkomplex.....	275
8.7.17	Übergangszustand ts6 des Hydridtransfers auf das Iminiumion.....	277
8.7.18	Komplex 29 zwischen Amin und dehydrogeniertem Eisendicarbonylkomplex	279
8.7.19	Komplex 20 zwischen 1-Phenylethanol und Eisenkomplex mit <i>side-on</i> gebundenem Wasserstoff.....	281
8.7.20	Übergangszustand ts2 der alkoholkatalysierten Wasserstoffspaltung	283
8.7.21	Komplex 21 zwischen 1-Phenylethanol und hydrogeniertem Eisenkomplex	285
8.7.22	Komplex 22 zwischen Amin und Eisenkomplex mit <i>side-on</i> gebundenem Wasserstoff.....	287
8.7.23	Übergangszustand ts3 der aminkatalysierten Wasserstoffspaltung.....	289
8.7.24	Komplex 23 zwischen Amin und hydrogeniertem Eisenkomplex.....	291
8.8	Ergebnisse von DFT-Studien zu den ⁵⁷ Fe-Mößbauermessungen	293
8.8.1	Dehydrogenierter Eisenkomplex 9	293
8.8.2	Hydrogenierter Katalysator 10	296
8.8.3	Rotationsisomer 142 des hydrogenierten Katalysators	299
8.8.4	Komplex 143 zwischen Benzylalkohol und dehydrogeniertem Eisenkomplex.....	302
9.	Anhang.....	305
9.1	Literaturverzeichnis	305
9.2	Verwendete Abkürzungen	309
9.3	Zusammenfassung im Sinne der Promotionsordnung	311
9.4	Abstract.....	313
9.5	Erklärung.....	315
9.6	Lebenslauf.....	316

1. Zusammenfassung

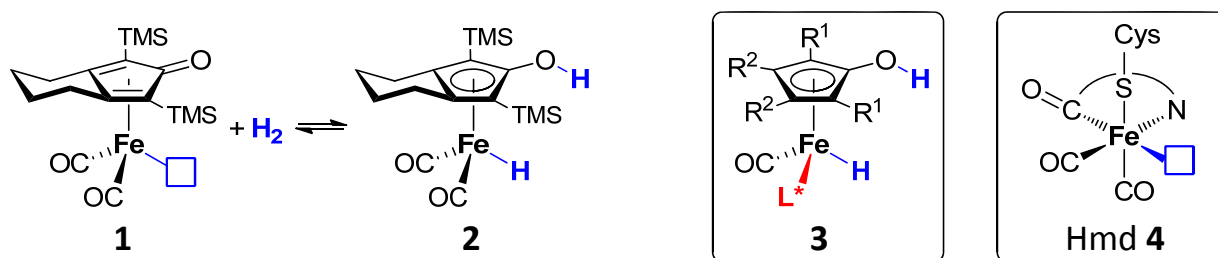


Abb. 1.1 Der Eisenhydridkomplex **2**, welcher aus dem koordinativ ungesättigten Eisenkomplex **1** durch dissoziative Aufnahme eines H₂-Moleküls gebildet wird, die hergestellten chiralen Eisenkatalysatoren **3** und das aktive Zentrum der Hmd-Hydrogenasen **4**. Die blauen Kästen stellen freie Koordinationsstellen dar. L*: chiraler Phosphoramiditligand; R¹, R²: verschiedene Reste.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Eisenhydridverbindung **2** und deren Derivate untersucht (Abb. 1.1). Die Verbindung **2** wird in einer Gleichgewichtsreaktion durch Wasserstoffaufnahme aus dem koordinativ ungesättigten Eisenkomplex **1** gebildet und wurde bereits von Casey als Hydrierkatalysator eingesetzt.^[1] Durch die Einführung chiraler Phosphoramiditliganden L* wurden erstmals chirale Varianten **3** dieses Katalysators hergestellt und zur asymmetrischen Hydrierung von Carbonylverbindungen mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 62% eingesetzt. Weiterhin wurden mechanistische Untersuchungen des Katalysemechanismus mit praktischen und theoretischen Methoden durchgeführt.

Die untersuchten Eisenkomplexe sind Modelle der nickelfreien einkernigen Hmd-Hydrogenasen **4** (Abb. 1.1), welche in spezialisierten Mikroorganismen molekularen Wasserstoff als Energiequelle und als Reduktionsäquivalent nutzbar machen. Das aus den durchgeführten Untersuchungen erhaltene detaillierte mechanistische Bild der an der Wasserstoffaktivierung beteiligten Prozesse trägt im Rahmen des *Verbundprojektes Bio-H₂* des *Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF 03SF0355F)* zur Entwicklung einer H₂-Designzelle zur biomimetischen Produktion von Wasserstoff bei.

Im Laufe des Forschungsprojektes wurden Liganden von Kooperationspartnern (Herr Dr. Nicolas Leconte, Universität zu Köln; Frau Rosalba Bellini, University of Groningen, Niederlande) zur Verfügung gestellt, um die Entwicklung neuer Katalysatoren zu fördern. Teilaspekte des Gesamtprojektes wurden von Herrn Sebastian Reichau im Zeitraum von August 2008 bis Ende 2009, unter anderem im Rahmen seiner Diplomarbeit^[2], bearbeitet.

1.1 Hergestellte Eisenkomplexe

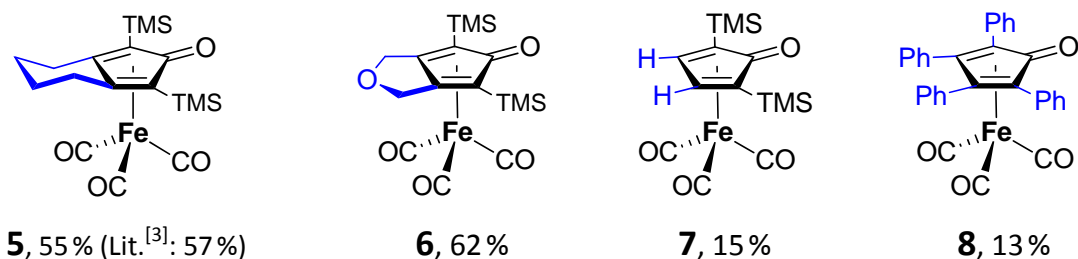


Abb. 1.2 Eine Auswahl der hergestellten achiralen Eisentricarbonyl-Präkatalysatoren mit Angabe der Ausbeuten. Strukturelle Unterschiede sind farbig hervorgehoben.

Es wurden unter anderem die vier in Abb. 1.2 gezeigten achiralen Eisentricarbonylkomplexe hergestellt, von denen insbesondere der Komplex **6** eine höhere Stabilität aufweist als die Vorstufe **5** des von Casey beschriebenen zersetzungsempfindlichen Katalysators **2** (Abb. 1.1, S. 1).^[1] Da die Isolierung und Lagerung der aktiven Eisenhydridkatalysatoren trotzdem problematisch blieb, wurde eine Methode zur Generierung der katalytisch aktiven Eisenhydridspezies *in situ* entwickelt.

Durch photochemisch oder chemisch induzierte Decarbonylierung wurden aus den Eisentricarbonylkomplexen die entsprechenden ungesättigten $16e^-$ -Eisenverbindungen erzeugt, welche durch Wasserstoffaufnahme die aktiven Katalysatoren *in situ* generieren. Diese Methode ist in Abb. 1.3 beispielhaft für die Generierung des Eisenhydridkatalysators **10** aus der Eisentricarbonylvorstufe **6** und die anschließende katalytische Hydrierung von Acetophenon **11** gezeigt, welche mit quantitativem Umsatz und 86 % Ausbeute verlief (10 mol-% **6**, 30 bar H_2 , Toluol, 80 °C, 24 h).

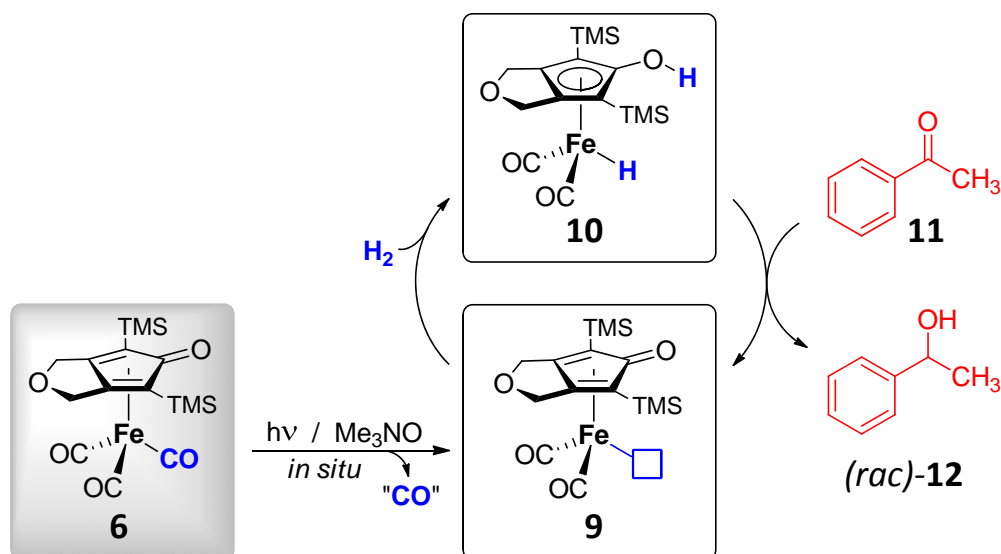


Abb. 1.3 Der um die Generierung des aktiven Katalysators **10** aus dem Präkatalysator **6** *in situ* erweiterte Katalysezyklus für die Hydrierung von Acetophenon **11** zu (*rac*)-1-Phenylethanol **12**.

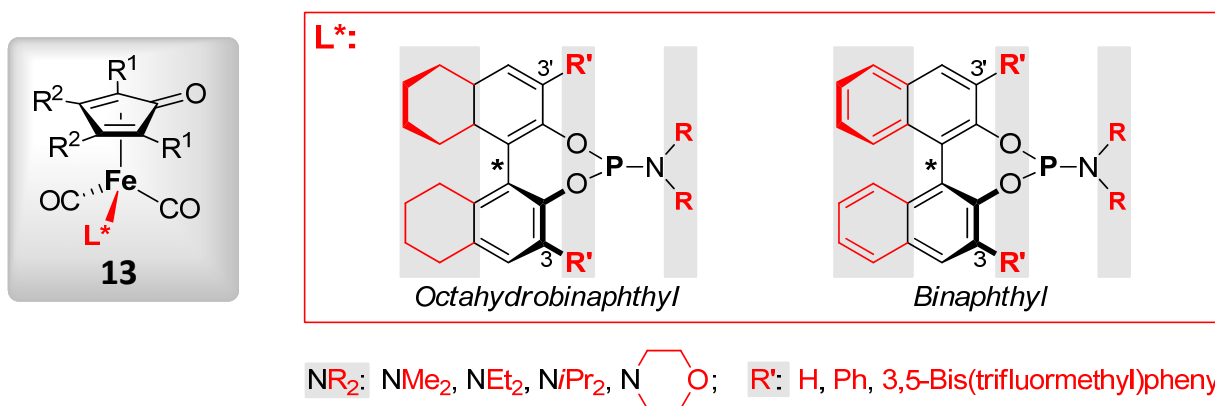


Abb. 1.4 Die in den chiralen Phosphoramiditeisenkomplexen **13** variierten Strukturmerkmale (rot). Die vollständigen Strukturen der Cyclopentadienylliganden sind Abb. 1.2 (S. 2) zu entnehmen.

Durch die Decarbonylierung der Eisentricarbonylkomplexe in Gegenwart chiraler binolbasierter Phosphoramiditliganden wurden außerdem zahlreiche chirale Phosphoramiditeisendicarbonylkomplexe **13** synthetisiert (Abb. 1.4). Verschiedene in Abb. 1.4 hervorgehobene Strukturmerkmale wurden systematisch variiert, um deren Relevanz für die Aktivität und Enantioselektivität der resultierenden chiralen Katalysatoren zu untersuchen. Die chiralen Präkatalysatoren **13** wurden analog zu den zuvor beschriebenen achiralen Eisentricarbonylkomplexen durch Bestrahlung mit UV-Licht *in situ* in die chiralen Katalysatoren **3** (Abb. 1.1, S. 1) überführt. In den chiralen Eisenhydridkatalysatoren befinden sich vier unterschiedliche Reste am Metall, wodurch dieses selbst zu einem Stereozentrum wird.

1.2 Katalyseergebnisse

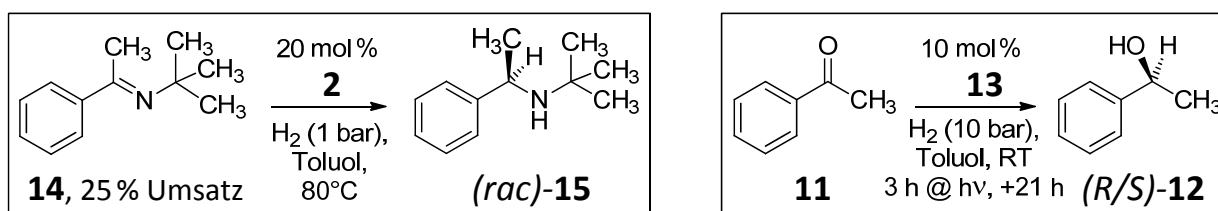


Abb. 1.5 Links: Das Imin **14** wurde durch den achiralen Katalysator **2** zum racemischen Amin **15** hydriert. Rechts: Typische Versuchsbedingungen bei der Hydrierung von Acetophenon **11** zu enantiomerenangereichertem (R/S)-1-Phenylethanol **12** bei Einsatz eines chiralen Präkatalysators **13**.

Das Imin **14** wurde durch den Katalysator **2** zum Amin (rac)-**15** hydriert (Abb. 1.5 links). Der geringe Umsatz des Imins **14** von 25 %, gegenüber dem bis zu quantitativen Umsatz bei der Hydrierung von Carbonylverbindungen, ist auf die höhere Lewisbasizität des Iminstickstoffatoms gegenüber dem Carbonylsauerstoffatom zurückzuführen. Diese erhöhte Lewisbasizität

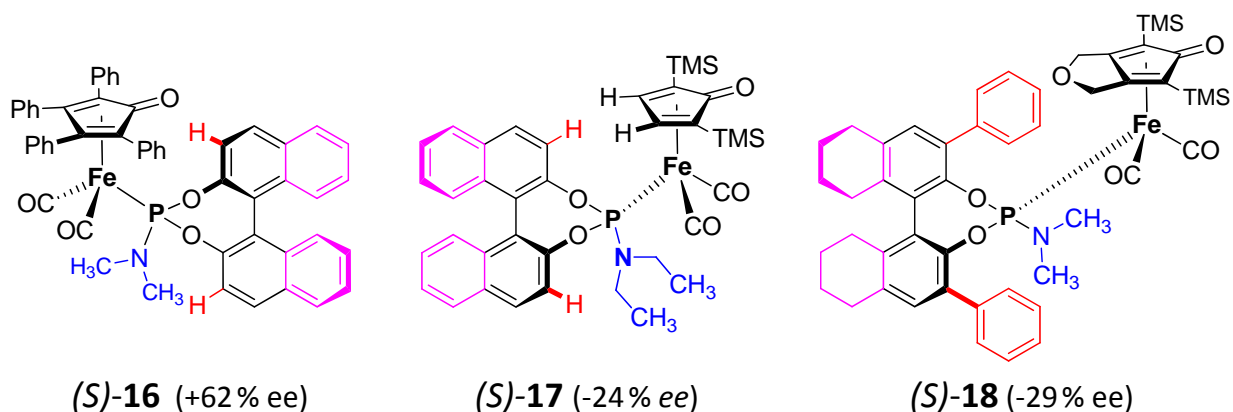


Abb. 1.6 Die chiralen Eisenpräkatalysatoren *(S)*-**16**, *(S)*-**17** und *(S)*-**18** und die mit ihnen erzielten Enantiomerenüberschüsse in der Hydrierung von Acetophenon **11** (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 1.5, S. 3, rechts). Strukturelle Unterschiede in den Phosphoramiditliganden sind farbig hervorgehoben.

begünstigt einen schrittweisen Wasserstofftransfer, welcher eine höhere Aktivierungsenergie erfordert. Alle weiteren im Folgenden präsentierten Ergebnisse beziehen sich auf die Hydrierung von Acetophenon **11** zu *(R/S)*-1-Phenylethanol **12** (Abb. 1.5, S. 3, rechts). Angegebene Enantiomerenüberschüsse sind auf die *(S)*-konfigurierten Binaphthylsysteme normiert. Bei Angabe eines negativen Enantiomerenüberschusses wurde mit *(R)*-**12** das andere Produkt- enantiomer bevorzugt gebildet als mit *(S)*-**12** bei Angabe eines positiven Wertes.

Die eingesetzten Octahydrobinaphthylphosphoramiditeisenkomplexe, darunter der Komplex *(S)*-**18** (Abb. 1.6), und der Tetracycloneisenkomplex *(S)*-**16** (Abb. 1.6) hydrieren Acetophenon **11** substöchiometrisch, während alle anderen eingesetzten chiralen Phosphoramiditeisenkomplexe zur katalytischen Bildung von *(R/S)*-1-Phenylethanol **12** in Ausbeuten bis zu 74 % führen. Die erzielten Enantiomerenüberschüsse liegen zwischen -29 % und +62 %.

Bemerkenswerterweise haben verschiedene chirale Hydrierkatalysatoren, trotz gleicher Konfiguration der chiralen Achse im Phosphoramiditliganden, eine entgegengesetzte Enantioselektivität, die zur bevorzugten Bildung unterschiedlicher Produktenantiomere führt. Bestimmte Strukturmerkmale in den Phosphoramiditliganden und im Cyclopentadienonliganden verstärken entweder die „natürliche“ Enantioselektivität des Binaphthylsystems, oder wirken ihr entgegen.

Der höchste „positive“ Enantiomerenüberschuss von +62 % wurde mit dem Tetracycloneisenpräkatalysator *(S)*-**16** erzielt, während die größten entgegengesetzten Enantiomerenüberschüsse mit den Präkatalysatoren *(S)*-**17** und *(S)*-**18** erhalten wurden (Abb. 1.6). Im Komplex *(S)*-**17** befinden sich große Reste am Aminstickstoffatom des Phosphoramiditliganden, der Komplex *(S)*-**18** trägt große Substituenten in 3- und in 3'-Position des Binaphthylsystems im

Phosphoramiditliganden. In beiden Fällen resultiert das Vorhandensein dieser Reste in der bevorzugten Bildung des anderen Produktenantiomers (*R*)-**12** im Vergleich zur Verwendung des Präkatalysators (*S*)-**16**. Die Struktur des Cyclopentadienonliganden in den Eisenkatalysatoren hat ebenfalls Einfluss auf die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren, doch keiner der verwendeten Cyclopentadienonliganden resultierte in einer Umkehrung der Selektivität.

1.3 Mechanistische Untersuchungen

Die Reaktionsmechanismen der am Katalysezyklus beteiligten Prozesse der Wasserstoffaufnahme durch den dehydrogenierten Eisenkomplex **9** und des Wasserstofftransfers auf Carbonylverbindungen und Imine wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie für das reale Katalysatorsystem studiert. Die Wasserstoffaufnahme kann auf drei Wegen erfolgen, die in Abb. 1.7 dargestellt sind: Entweder über die Spaltung von Wasserstoff über den Übergangszustand **ts1**, oder über die intermediäre Bildung des nicht-klassischen Diwasserstoffkomplexes **19**. Von letzterem kann entweder alkoholkatalysiert über den

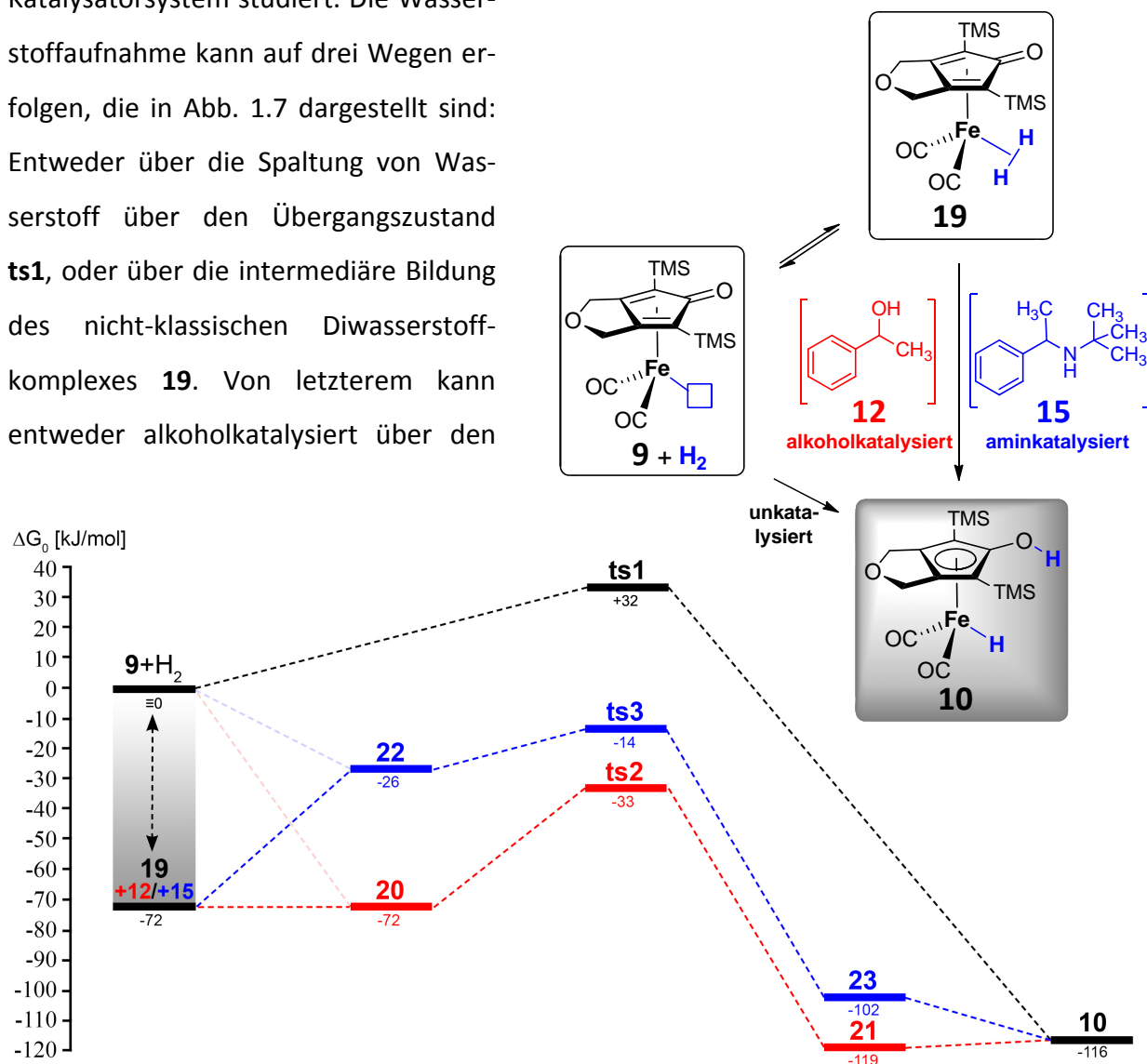


Abb. 1.7 Mit DFT-Methoden berechneter Reaktionsmechanismus der katalysierten und unkatalysierten Wasserstoffaufnahme. **Schwarz:** unkatalysiert, **rot:** alkoholkatalysiert, **blau:** aminkatalysiert. Angegeben sind die freien Energien bei Solvation in Toluol. Details zu den Rechnungen finden sich im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7).

Übergangszustand **ts2**, oder aminkatalysiert über den Übergangszustand **ts3**, der hydrogenierte Katalysator **10** gebildet werden. Bei der unkatalysierten Reaktion wird das Wasserstoffmolekül intramolekular zwischen dem Eisenatom und dem Sauerstoffatom im Cyclopentadienonliganden gespalten. Bei der energetisch günstigeren durch ein Alkohol- oder ein Aminmolekül katalysierten Wasserstoffaufnahme findet die Spaltung von H₂ dagegen intermolekular zwischen dem Eisenatom und dem Sauerstoff- oder dem Stickstoffatom des Alkohol- oder Aminkatalysators statt.

Außerdem wurden die Reaktionsmechanismen der Hydrierung von Acetophenon **11** und des Imins **14** durch den Eisenhydridkatalysator **9** mit DFT-Methoden untersucht. Aus den berechneten Strukturen ergibt sich das in Abb. 1.8 gezeigte Bild dieser beiden Reaktionsmechanismen. Die Hydrierung von Acetophenon **11** verläuft über einen einzigen Übergangszustand **ts4**, in dem in einem synchronen, konzertierten Prozess das Hydrid und das Proton vom Eisenkatalysator auf das Substrat übertragen werden. Die Hydrierung des Imins **14** ist dagegen ein

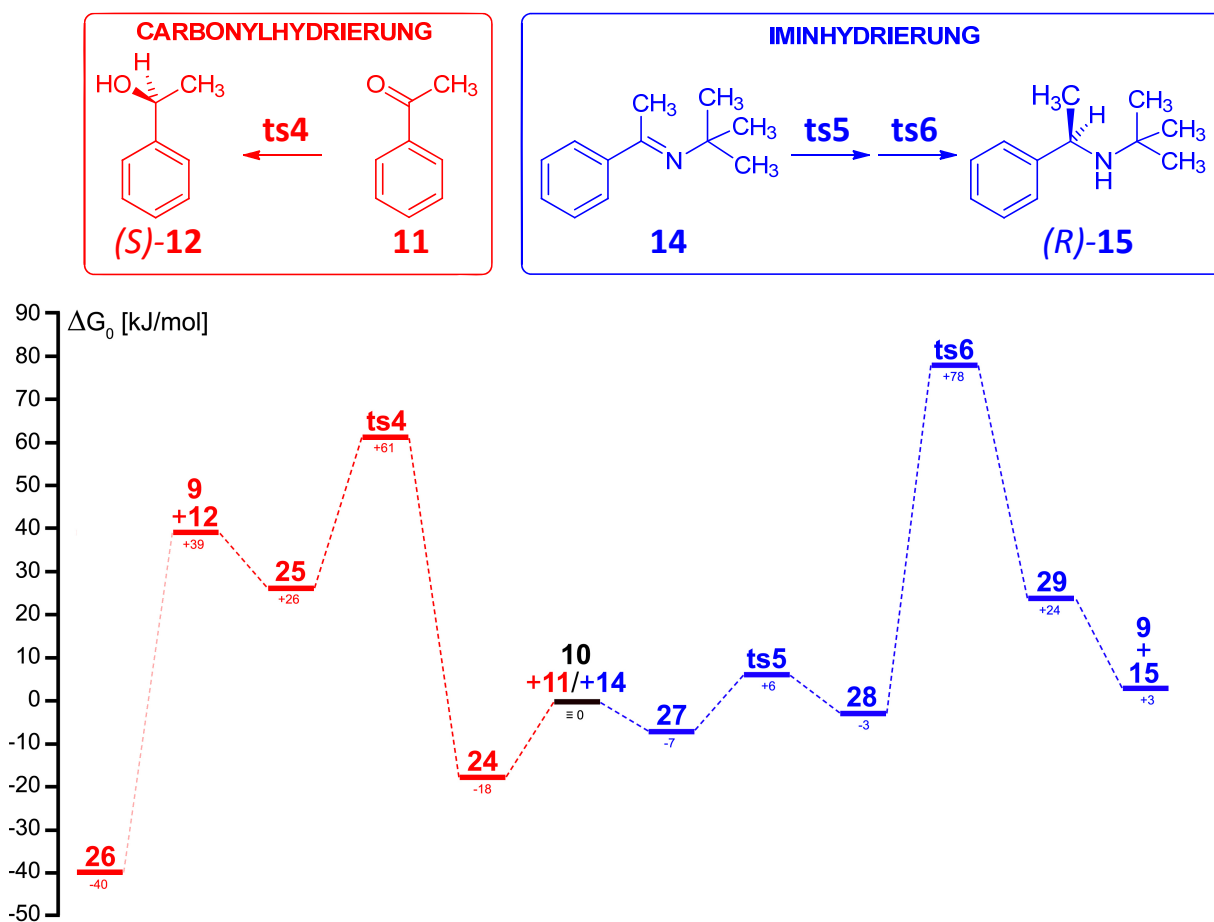


Abb. 1.8 Mit DFT-Methoden berechneter Reaktionsmechanismus der Hydrierung von Acetophenon **11** (rot) und des Imins **14** (blau). Angegeben sind die freien Energien bei Solvation in Toluol. Details zu den Rechnungen finden sich im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7).

zweistufiger Prozess, in dem zunächst im Übergangszustand **ts5** das Proton vom Eisenkatalysator auf das Substrat übertragen wird. In einem darauffolgenden zweiten Übergangszustand **ts6** wird die Reaktion durch den Transfer des Hydrids vom Eisenkomplex auf die gebildete Iminiumspezies **28** vervollständigt. In Abb. 1.9 sind die Strukturen einiger ausgewählter Intermediate der Hydrierung von Acetophenon **11** und des Imins **14** schematisch dargestellt.

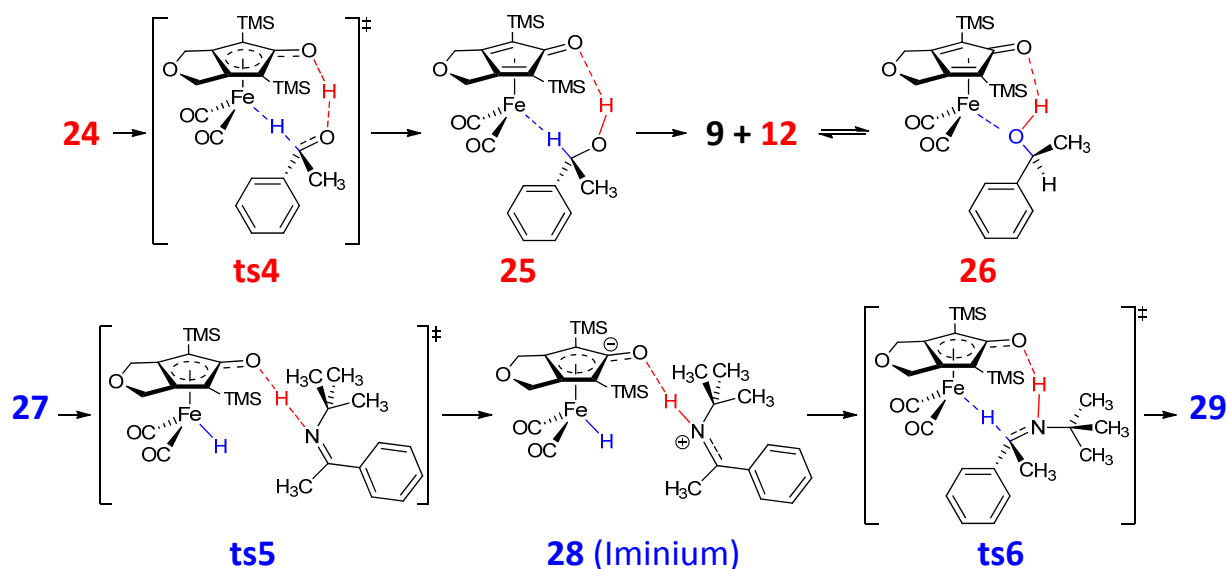


Abb. 1.9 Schematisch dargestellte Geometrien ausgewählter Intermediate der Hydrierung von Acetophenon **11** (oben) und des Imins **14** (unten).

Der gebildete Produktalkohol kann nach abgeschlossenem Wasserstofftransfer einen Produktkomplex **26** mit dem dehydrogenierten Eisenkatalysator bilden, in dem er mit seinem Hydroxylsauerstoffatom unter reversibler Inhibition des Katalysators an an das Eisenatom koordiniert.

2. Einleitung

Im Jahre 1766 isolierte und untersuchte der englische Privatgelehrte *Henry Cavendish* (1731-1810) ein farbloses brennbares Gas, das er als „brennbare Luft“ beschrieb. Ihm wird im Allgemeinen die Entdeckung des Elements Wasserstoff zugeschrieben, welches das häufigste Element im Universum ist und etwa 80 Prozent der Moleküle, beziehungsweise 50 Prozent der Masse unserer Sonne, ausmacht. In den Sternen setzt Wasserstoff durch Kernfusion große Mengen Energie frei und wird bei diesem Prozess selbst zu den schwereren Elementen umgesetzt. Somit ist das Element Wasserstoff nicht nur (direkt oder indirekt) der Ursprung fast aller vom Menschen genutzten Energieformen, sondern in letzter Konsequenz auch die Quelle aller Materie.

Auf der Erde kommt Wasserstoff fast ausschließlich in gebundener Form vor, so beispielsweise in Wasser oder den Kohlenwasserstoffen. Mit nur einem einzigen Valenzorbital (1s) ist das Wasserstoffatom das am einfachsten aufgebaute Atom, und das Diwasserstoffmolekül das am einfachsten aufgebaute Molekül. Gerade wegen dieser elektronischen Einfachheit kann eine gute Überlappung mit den Valenzorbitalen vieler anderer Elemente erreicht werden, was zu den vielfältigen bekannten Wasserstoffverbindungen (Kohlenwasserstoffe, (Metall-)Hydride etc.) führt. Die starke Polarisierung von Bindungen zwischen Wasserstoff und elektronegativen Elementen ermöglicht durch Ausbildung einer positiven Partialladung am Wasserstoff eine Form der intra- und intermolekularen Wechselwirkung: Die Wasserstoffbrückenbindungen beispielsweise zu Sauerstoff oder Fluor.^[4]

Molekularer Wasserstoff enthält eine starke kovalente Bindung mit einer Dissoziationsenergie von 436 kJ/mol, die ihn bei Raumtemperatur sehr träge macht. Demgegenüber steht die stark exotherme Verbrennung von Wasserstoff mit bläulicher Flamme zu Wasser (Abb. 2.1).

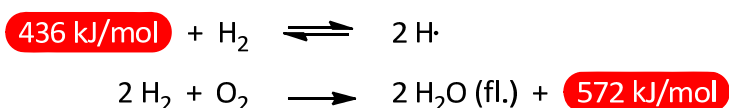


Abb. 2.1 Energetische Betrachtung der homolytischen Spaltung und der Oxidation von Wasserstoff.^[4]

Obwohl die Verbrennung von Wasserstoff stark exotherm verläuft, ist sie bei Raumtemperatur kinetisch gehemmt. So lassen sich Gemische aus Wasserstoff und Sauerstoff jahrelang aufbe-

wahren, ohne dass es zu einer merklichen Umsetzung kommt. Eine charakteristische Eigenschaft vieler Übergangsmetalle (beispielsweise der Elemente der Platingruppe) ist es, molekularen Wasserstoff unter sehr milden Bedingungen zu aktivieren und auf andere Verbindungen zu übertragen. Beispielsweise kann Wasserstoff durch Zugabe von fein verteiltem Palladium- oder Platinmetall aktiviert werden, so dass es bereits bei Raumtemperatur in Gegenwart von Sauerstoff innerhalb kurzer Zeit zu einer quantitativen Bildung von Wasser kommt.^[4] Die bei der Wasserbildung frei werdende thermische Energie wurde bereits im Jahre 1823 von *Döbereiner* in Form eines Feuerzeuges nutzbar gemacht (Abb. 2.2). In diesem Apparat strömt chemisch (beispielsweise durch die Reaktion von Zink mit einer Mineralsäure nach der Reaktionsgleichung $\text{Zn} + 2\cdot\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2^{\uparrow}$) erzeugter Wasserstoff durch eine Düse gegen fein verteiltes Platin, welches sich durch die bei der katalytischen Wasserbildung freiwerdende Energie so stark erhitzt, dass der Wasserstoff entzündet wird.

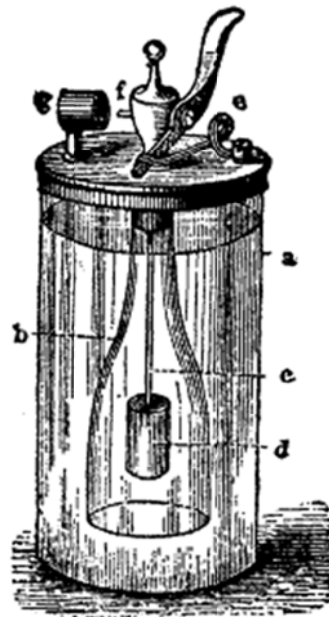


Abb. 2.2 Schematische Darstellung des von *Johann Wolfgang Döbereiner* 1823 entwickelten Feuerzeuges. (a) mit verd. Schwefelsäure gefülltes Glasgefäß, (b) Glasglocke, (c) Band, (d) Zinkmetall, (e) Hebel, (f) Düse, (g) Platinmetall.^[5]

Weitere bedeutende technische Anwendungen der übergangsmetallkatalysierten Aktivierung von molekularem Wasserstoff sind das *Haber-Bosch*-Verfahren zur Synthese von Ammoniak mit Hilfe eines Eisenoxid-Mischkatalysators und die *Fischer-Tropsch*-Synthese mit typischerweise auf Eisen, Kobalt, Nickel oder Ruthenium basierenden Katalysatoren zur Synthese von Kohlenwasserstoffen.

3. Kenntnisstand

3.1 Aktivierung von molekularem Wasserstoff

Molekularer Wasserstoff, H_2 , ist chemisch bei niedrigen Temperaturen sehr reaktionsträge (vgl. Kapitel 2). Heute sind verschiedene Katalysatoren bekannt, die den Wasserstoff unter milden Bedingungen für chemische Reaktionen aktivieren. Diese lassen sich wie in Abb. 3.1 gezeigt systematisieren.

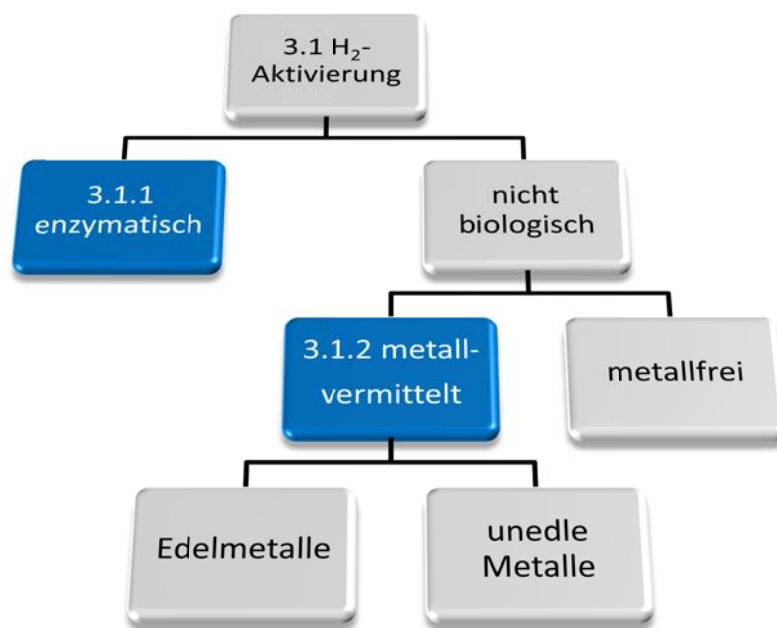


Abb. 3.1 Übersicht über die verschiedenen Arten der Wasserstoffaktivierung mit Angabe der Abschnittnummern, in welchen sie behandelt werden.

Die zur Klasse der Hydrogenasen gehörenden Enzyme lassen sich konzeptionell von allen anderen Katalysatoren zur Wasserstoffaktivierung unterscheiden (Abschnitt 3.1.1). Sie sind seit den 1930er Jahren bekannt und zeichnen sich (wie allgemein für Enzyme typisch) durch eine hohe Effizienz aus.^[6] Die nicht-biologischen Katalysatoren zur Wasserstoffaktivierung können entweder ein Metall in ihrem aktiven Zentrum enthalten (Abschnitt 3.1.2) oder metallfrei sein. Die metallbasierten Katalysatoren lassen sich weiter unterteilen in die edelmetallbasierten und die edelmetallfreien Systeme.

3.1.1 Aktivierung von Wasserstoff durch Hydrogenasen

Einige spezialisierte Mikroorganismen (von prokaryotischen Mikroben bis zu Protozoen und Pilzen) können molekularen Wasserstoff zur Reduktion verschiedener Substrate wie CO_2 , Methan und Acetat nutzen.^[7] Sie besitzen Enzyme, die die Umwandlung von molekularem Wasserstoff in Protonen und Elektronen, oder (in Abhängigkeit von den vorliegenden Bedingungen) teilweise auch die Rückreaktion katalysieren (Abb. 3.2).

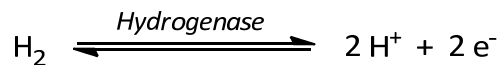
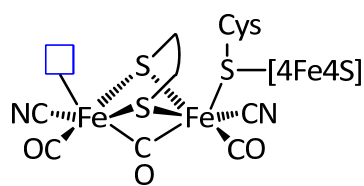
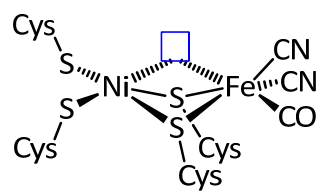


Abb. 3.2 Von Hydrogenasen katalysierte Umwandlung von molekularem Wasserstoff in Protonen und Elektronen.

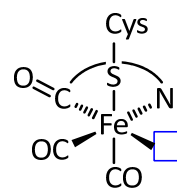
Derartige Enzyme werden in der Klasse der Hydrogenasen zusammengefasst. Manche Mikroorganismen (z.B. die sogenannten Knallgas-Bakterien) nutzen Wasserstoff darüber hinaus über Hydrogenasen in der Zellmembran zum Betrieb von Protonenpumpen oder wandeln ihn in chemisch für die Zelle nutzbare Reduktionsäquivalente in Form von NADH um.^[7-10] Alle heute bekannten Hydrogenasen enthalten wenigstens ein Eisenatom mit einem oder mehreren Carbonylliganden in ihrem aktiven Zentrum und lassen sich einem von drei phylogenetisch unabhängigen und einander doch strukturell ähnlichen Hydrogenasetypen zuordnen (Abb. 3.3).^[7, 11]



[FeFe]-Hydrogenasen **30**



[NiFe]-Hydrogenasen **31**



[Fe]- oder Hmd-Hydrogenasen **4**

Abb. 3.3 Schematische Struktur der aktiven Zentren der [FeFe]-, [NiFe]- und [Fe]-Hydrogenasen **30**, **31** und **4**. Die Struktur der Brücke im Dithiolatliganden von **30** ist noch unbekannt. Die blauen Kästen stellen freie Koordinationsstellen dar.

Die Zahl der jährlichen Publikationen, die sich mit den Hydrogenasen beschäftigen, nimmt seit Mitte der 1970er Jahre signifikant zu (Abb. 3.4, S. 12).^[12] Es ist ein sprunghafter Anstieg zu Beginn der 1990er Jahre zu erkennen, der auf die Entdeckung der dritten Hydrogenaseklasse (Hmd **4**: H_2 -bildende-Methylentetrahydromethanopterin-Dehydrogenase) im Jahr 1990 durch Thauer zurückzuführen ist.^[13] Zum Ende der 2000er Jahre nimmt die Zahl der jährlich zum

Thema publizierten Artikel aufgrund der Verfügbarkeit neuer struktureller Erkenntnisse erneut stark zu. In der Literatur finden sich seitdem hochaufgelöste Kristallstrukturen und Studien einer Vielzahl von Modellverbindungen. Hinzu kommt ein erhöhtes gesellschaftliches Interesse an ökologischem und effizientem Zugang zu molekularem Wasserstoff zur Verwendung des Wasserstoffes als Energieträger.

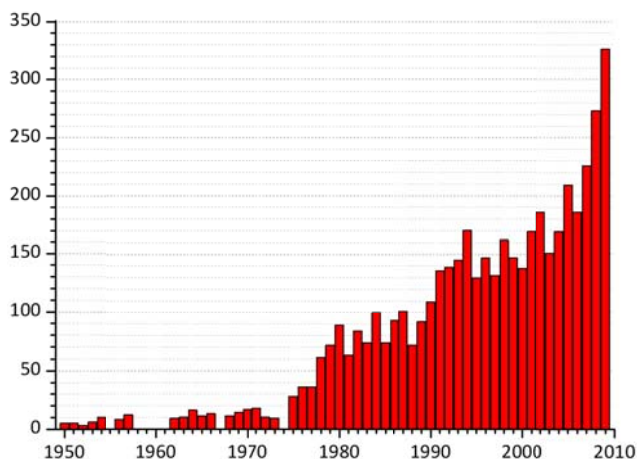


Abb. 3.4 Zahl der jährlichen Publikationen mit dem Wort „Hydrogenase“ im Titel von 1950-2009.^[12]

Die **[FeFe]-Hydrogenasen 30** enthalten in ihrem aktiven Zentrum zwei Eisenatome (Abb. 3.3, S. 11). Die Eisenatome sind über einen verbrückenden Carbonylliganden und vermutlich über einen bidentaten Dithiolatliganden miteinander verbunden. Die exakte Struktur von letzterem ist noch unbekannt, doch es wird vermutet, dass er ein Stickstoffatom (in Form einer Aminogruppe) enthält.^[14-17] Durch das Vorhandensein einer solchen basischen Gruppe könnte die Heterolyse von Wasserstoff nach einem bifunktionalen Reaktionsmechanismus ermöglicht werden. Weiterhin tragen die beiden Eisenatome Carbonyl- und Cyanidliganden. Ein an dem einen Eisenatom über ein Cystein-Schwefelatom gebundener Eisen-Schwefel-Cluster **[4Fe4S]** dient der Speicherung und Weitergabe der freiwerdenden Elektronen. An dem anderen Eisenatom befindet sich eine freie, oder von einem austauschbaren Lösemittelmolekül besetzte Koordinationsstelle, an der vermutlich die Koordination des Wasserstoffmoleküls stattfindet. Die **[FeFe]-Hydrogenasen 30** wurden als bisher einzige auch in eukaryotischen Organismen nachgewiesen.^[18]

[NiFe]-Hydrogenasen 31 enthalten ein Nickel- und ein Eisenatom in ihrem aktiven Zentrum (Abb. 3.3, S. 11). Diese beiden Metallatome sind über zwei mit ihren Schwefelatomen koordinierende Cysteinliganden verbrückt. Am Nickelatom befinden sich zwei weitere Cystein-S-Liganden, von denen einer in einigen Hydrogenasen (wie in *Desulfomicrobium baculatum*) durch Selenocystein substituiert ist.^[19] In der Nähe des aktiven Zentrums von **31** befindet sich wie bei den **[FeFe]-Hydrogenasen 30** ein Eisen-Schwefel-Cluster **[4Fe4S]** zur Aufnahme und Weiterleitung von Elektronen. Die Koordination von Wasserstoff findet vermutlich an der freien, beziehungsweise von einem austauschbarem Lösemittelmolekül besetzten Koordinationsstelle zwischen den beiden Metallatomen statt.

[Fe]- oder **Hmd** (**H**₂-bildende-**M**ethylentetrahydromethanopterin-**D**ehydrogenase)-Hydrogenasen **4** tragen im Gegensatz zu den beiden zweikernigen Hydrogenasentypen **30** und **31** in ihrem aktiven Zentrum nur ein einzelnes Eisenatom (Abb. 3.3, S. 11). Dieses Eisenatom war ersten Untersuchungen zufolge weder Redox- noch EPR-aktiv und konnte somit nicht an der Funktion des Enzyms beteiligt sein. Folglich wurde dem Eisen keine katalytische Funktion zugeschrieben und die Hmd **4** galt lange Zeit als „metallfreie“ Hydrogenase.^[20] Neuere Untersuchungen zeigten jedoch, dass dem Eisen nicht nur eine Funktion bei der Aktivierung des Wasserstoffes zukommt, sondern dass es für diese sogar essentiell ist. Der eisenhaltige Komplex hatte sich lediglich bei den ersten Untersuchungen unter Einwirkung von UV-Strahlung zersetzt.^[21] Das Eisenatom der Hmd **4** ist über einen Cystein-S-Liganden mit dem Polypeptidteil des Enzyms verbunden und trägt zwei Carbonylliganden sowie einen organischen Liganden. Bei dem organischen Liganden handelt es sich um das in Abb. 3.5 gezeigte Derivat des 2-Pyridinols.

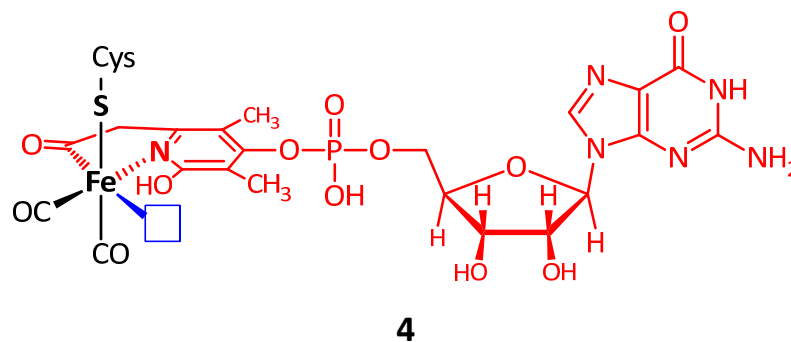


Abb. 3.5 Struktur und Bindungsschema des organischen 2-Pyridinolliganden (in roter Farbe) in Hmd **4**. Der blaue Kasten stellt eine freie Koordinationsstelle dar.

Kristallstrukturanalysen legen das gezeigte Bindungsschema zwischen dem 2-Pyridinolliganden und dem Eisenatom nahe (Abb. 3.5).^[22] Der Ligand koordiniert demzufolge mit dem Pyridinol-Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Acylgruppe. Letzteres ist äußerst ungewöhnlich in einem biologischen System und wurde daher lange Zeit nicht in Betracht gezogen. Die Vertreter der Hydrogenaseklasse **4** enthalten im Gegensatz zu **[FeFe]-** und **[NiFe]-**Hydrogenasen **30** bzw. **31** keine Eisen-Schwefel-Cluster zur Aufnahme der bei der Wasserstoffoxidation freiwerdenden Elektronen. Es wird vielmehr davon ausgegangen, dass im Fall von Hmd **4** ein Hydrid anstelle eines Elektrons direkt auf das organische Substrat Methenyl-H₄MPT⁺ **32** übertragen wird. Katalytische Aktivität von Hmd **4** besteht ausschließlich in Gegenwart des Pterins **32**. *Thauer* und *Berkessel* schlugen vor, dass das kationische Methenylkohlenstoffatom

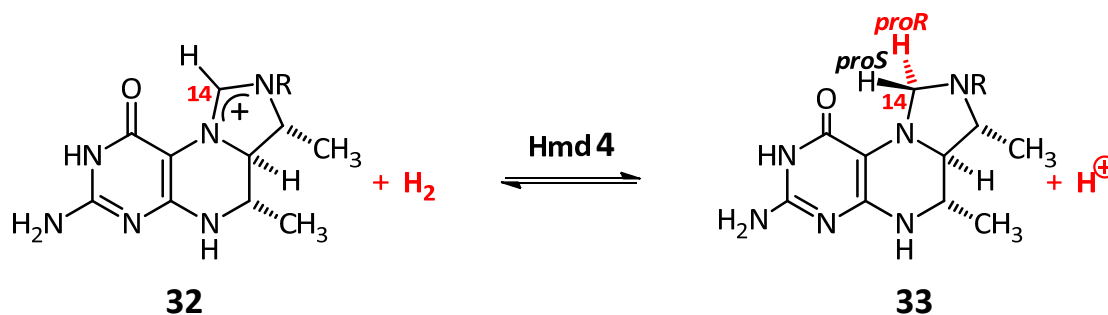


Abb. 3.6 Gleichgewicht zwischen Methenyl-H₄MPT⁺ **32** und Methylen-H₄MPT **33**.

C-14 in Methenyl-H₄MPT⁺ **32** bei dieser Reaktion als lewisaurer Hydridakzeptor fungiert (Abb. 3.6).^[20, 23] Das Wasserstoffmolekül könnte in einem konzertierten Prozess unter Beteiligung des Hydridakzeptors **32** und des Eisenatoms im aktiven Zentrum von Hmd **4** gespalten werden. Das am Eisen verbleibende Proton könnte dann in einem zweiten Reaktionsschritt von einer Base abstrahiert werden (Mechanismus (1) in Abb. 3.7).

Ein anderer möglicher Reaktionsmechanismus ist die heterolytische Dissoziation von H₂ ohne Beteiligung von Methenyl-H₄MPT⁺ **32** am eigentlichen Dissoziationsschritt: Eine dem Eisen benachbarte basische Gruppe **B:** könnte ein Proton aus dem an Eisen gebundenen H₂ abspalten und auf diese Weise ein Hydrid am Eisen generieren, welches anschließend auf Methenyl-H₄MPT⁺ **32** übertragen werden könnte (Mechanismus (2) in Abb. 3.7).

Viele der literaturbekannten Hydrogenasemodelle sind trotz ihrer zum Teil großen strukturellen Ähnlichkeit zu den wirklichen Hydrogenasestrukturen nicht funktional.^[24-25]

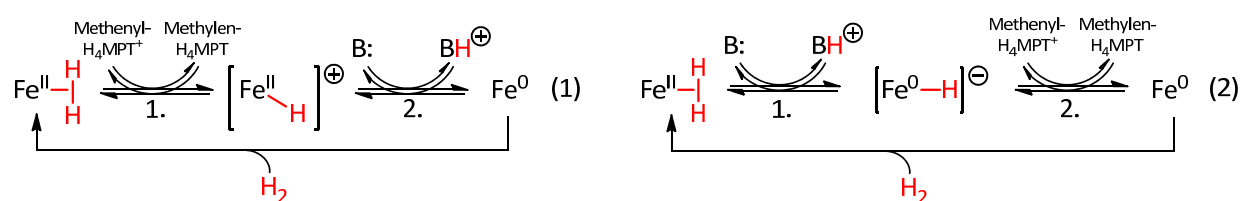


Abb. 3.7 Schematische Darstellung zweier möglicher Mechanismen (1) und (2) der Reaktion von Hmd **4** (hier vereinfacht dargestellt als **Fe**) mit H₂.

3.1.2 Übergangsmetallvermittelte Wasserstoffaktivierung

Übergangsmetallhydride sind heute für die anorganische und metallorganische Chemie in Forschung und Wirtschaft unverzichtbar. Viele Verfahren basieren auf dem Vorhandensein einer reaktiven Übergangsmetall-Wasserstoff-Bindung, die eine Übertragung des Wasserstoffes unter milden Bedingungen (niedrige Temperatur und niedriger Wasserstoffdruck) auf verschiedenste Substrate (beispielsweise Carbonylverbindungen oder Olefine) ermöglicht.

Der überwiegende Teil der etablierten Verfahren nutzt die Übergangsmetalle Rhodium oder Ruthenium, beispielsweise in Form des *Wilkinson-Katalysators* **38** (Abb. 3.9, S. 16). Durch die Entwicklung einer Vielzahl chiraler Liganden, besonders chelatisierender Phosphinliganden wie das in Abb. 3.8 gezeigte DIOP **34**, BINAP **35**, DIPAMP **36** und Chiraphos **37**, ist auch die enantio-selektive Hydrierung prochiraler Olefine, Carbonylverbindungen und weiterer Verbindungsklassen möglich.^[26]

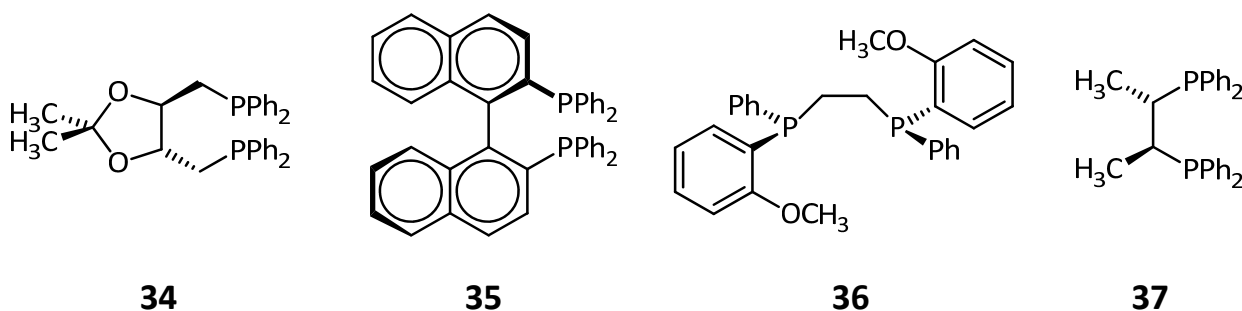


Abb. 3.8 Einige zweizählige chirale Phosphinliganden: (-)-DIOP **34**, (*R*)-BINAP **35**, DIPAMP **36**, Chiraphos **37** (siehe Anhang für vollständige Namen).^[27-28]

Als klassisches Beispiel für eine asymmetrische Hydrierungsreaktion ist in diesem Zusammenhang der von *Noyori* entwickelte und auf Ruthenium-BINAP basierende *Noyori-Katalysator* **39** zu nennen (Abb. 3.9, S. 16).^[29] Für seine Arbeiten zur asymmetrischen Hydrierung erhielt *Noyori* 2001 zusammen mit *Knowles* und *Sharpless* den Nobelpreis für Chemie.^[30] Beispiele für die Nutzung anderer Übergangsmetalle in Hydrierkatalysatoren sind der von *Crabtree* entwickelte auf Iridium basierende Katalysator **40** (Abb. 3.9, S. 16) und der von *Buchwald* ursprünglich zur asymmetrischen Hydrierung von Enaminen entwickelte Titanocen-Komplexe **41** (Abb. 3.9, S. 16). Bei den genannten Systemen handelt es sich um Homogenkatalysatoren.

Katalysatoren lassen sich in die Gruppe der Homogenkatalysatoren, bei denen Katalysator und Reaktanden in der gleichen Phase vorliegen, und in die Gruppe der Heterogenkatalysatoren, bei denen der Katalyseprozess an der Oberfläche eines Festkörpers stattfindet, unterteilen.

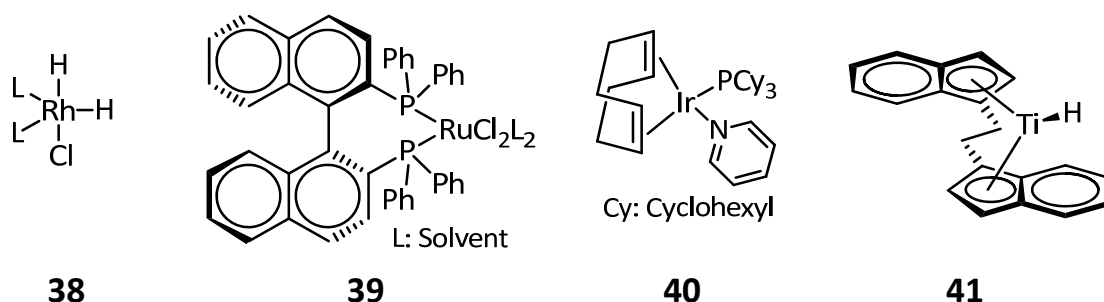


Abb. 3.9 Verschiedene Übergangsmetallbasierte Katalysatoren zur Hydrierung: **38**: aktive Spezies des Dihydrid-Wilkinson-Katalysators ($L = PPh_3$); **39**: Noyori-Katalysator zur asymmetrischen Hydrierung; **40**: Crabtree's Hydrier-Katalysator; **41**: Beispiel für die aktive Spezies eines Monohydrid-Titanocen-Katalysators.

Die beiden Katalysatorgruppen lassen sich allerdings nicht scharf voneinander abtrennen. So lassen sich durch größtmäßig zwischen Festkörpern und Molekülen angesiedelte Nanopartikel katalysierte Reaktionen sowohl der Heterogen-, als auch der Homogenkatalyse zuordnen. Heterogenkatalysatoren – beispielsweise Palladium auf Aktivkohle – sind aufgrund ihrer häufig großen Unempfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit einfach zu handhaben und nach der Reaktion leicht durch Filtration abzutrennen. Der überwiegende Teil der industriell genutzten Katalysatoren gehört daher dieser Gruppe an. Im Gegensatz dazu reagieren Homogenkatalysatoren meist empfindlich auf in der Reaktionsmischung enthaltene Verunreinigungen und Sauerstoff und sind daher verhältnismäßig schwierig zu handhaben. Weiterhin sind sie nach der Reaktion schwieriger abzutrennen als die Heterogenkatalysatoren. Ihr großer Vorteil, der diese Nachteile in den Hintergrund treten lässt, ist ihre Selektivität.^[26, 31]

Der Erfolg der homogen katalysierten Verfahren begann im Jahre 1966 mit der Entwicklung des *Wilkinson*-Katalysators **38** zur Reduktion von $C=C$ -Doppelbindungen. Verschiedene Forschungsgruppen haben den Mechanismus dieser Reaktion mit kinetischen und NMR-spektroskopischen Verfahren untersucht.^[32] Die aktuellen Kenntnisse sind in Abb. 3.10 auf Seite 17 zusammengefasst.^[32-33]

Zunächst wird aus dem koordinativ ungesättigten Präkatalysator L_3RhCl (Rh^{+I} , d^8 , $16e^-$) ein Ligand L (im klassischen Fall handelt es sich hierbei um Triphenylphosphin, $L = PPh_3$) unter Bildung der katalytisch aktiven Spezies L_2RhCl (Rh^{+I} , d^8 , $14e^-$) abgespalten. Da es sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, kann der *Wilkinson*-Katalysator **38** durch Zugabe von freiem Liganden inhibiert werden. An die freie Koordinationsstelle des Metalls wird im nächsten Schritt in einer oxidativen *cis*-Additionsreaktion das Wasserstoffmolekül gebunden. Im folgenden Schritt wird das ungesättigte Substrat mit seiner Mehrfachbindung assoziiert.

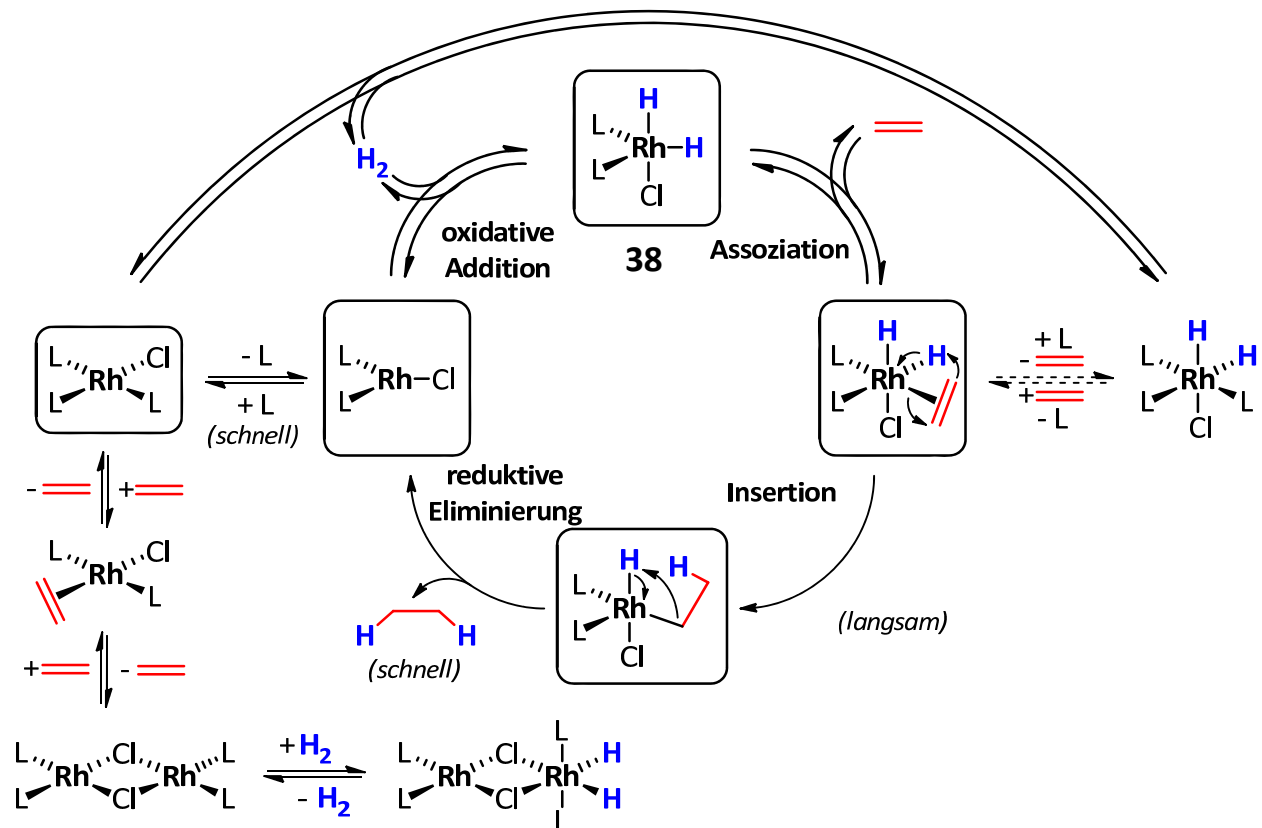


Abb. 3.10 Mechanismus der Alkenhydrierung mit dem Dihydrid-Wilkinson-Katalysator **38**. Neben dem eigentlichen Katalysezyklus sind Gleichgewichte eingezeichnet, die im realen System vorliegen. ^[26, 32]

Diese ersten beiden Schritte sind reversibel. Im nun folgenden geschwindigkeitsbestimmenden Schritt insertiert das Alken in eine der Rhodium-Wasserstoffbindungen. In einem abschließenden reduktiven Eliminierungsschritt schließt sich der Katalysezyklus unter Freisetzung der reduzierten Verbindung. Verschiedene andere ebenfalls vorliegende Gleichgewichte verkomplizieren das System zu dem in Abb. 3.10 gezeigten Gesamtbild.

Die Abfolge von 1. oxidativer Addition, 2. Assoziation, 3. Insertion und 4. reduktiver Eliminierung findet sich bei vielen weiteren Übergangsmetall-Katalysezyklen, wie beispielsweise bei den palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen.

3.1.3 Metallhydride

Metallhydride können anhand der Bindungsart zwischen Metall und Wasserstoff in drei Gruppen eingeteilt werden:

- **Übergangsmetallhydride mit klassischer Metall-Wasserstoff-Bindung**
- **Übergangsmetallhydride mit nicht-klassischer Metall-Wasserstoff-Bindung**
- **Di-Wasserstoff-Komplexe**

Diese drei Typen von Übergangsmetall-Wasserstoff-Verbindungen werden im Folgenden vorgestellt.

3.1.3.1 Übergangsmetallhydride mit klassischer Metall-Wasserstoff-Bindung

Bei den gewöhnlichen Übergangsmetallhydriden liegt eine „klassische“ Metall-Wasserstoff-Bindung vor. „Klassisch“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das Bindungsprinzip dem auf *Werner* zurückgehenden Bindungsprinzip von Komplexen entspricht, bei dem die Liganden mit einem freien Elektronenpaar eine Bindung mit einem freien Orbital am Metall herstellen.^[4]

In der ersten Hälfte des zwanzigsten Jahrhunderts galten Übergangsmetallhydride als instabil und als nicht-darstellbar. Der erste charakterisierte Übergangsmetallhydridkomplex war das 1931 von *Hieber* hergestellte Eisencarbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$, durch welches das Interesse der Chemiker auf die Verbindungsklasse der Metallhydride gelenkt wurde. Das im Jahre 1955 von *Wilkinson* hergestellte Übergangsmetallhydrid Cp_2ReH stellte mit seinen beiden Cyclopentadienyl-Liganden das erste organometallische Übergangsmetallhydrid dar. Heute ist eine überwältigende Vielzahl an Übergangsmetallhydriden bekannt, die einen eigenständigen Forschungsbereich bilden.^[4, 34] Der Forschungsschwerpunkt hat sich mit den Jahren hin zu nicht-klassischen Übergangsmetallhydriden sowie den Di-Wasserstoff-Komplexen verschoben.

3.1.3.2 Übergangsmetallhydride mit nicht-klassischer Metall-Wasserstoff-Bindung

In den Jahrzehnten nach der Entdeckung der ersten Übergangsmetallhydride wurden einige neue Typen von Übergangsmetallhydriden entdeckt, die von dem klassischen Bindungsschema abweichen und verbrückende Wasserstoffatome (Abb. 3.11, S. 19, **42** und **43**) oder interstitielle Wasserstoffatome in Käfigmolekülen (Abb. 3.11, S. 19, **44**) enthalten, oder aber besonders hohe Koordinationszahlen aufweisen (Abb. 3.11, S. 19, **45**).

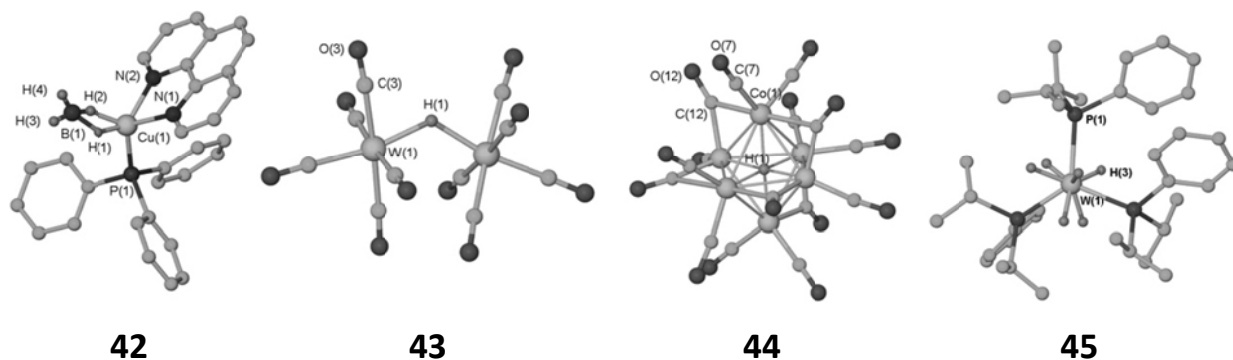


Abb. 3.11 Neutronendiffraktometrisch bestimmte Strukturen von $[\text{PPh}_3(\text{phen})\text{Cu}/\eta^2\text{-BH}_4]$ **42**,^[34] $[(\text{CO})_5\text{W-H-W}(\text{CO})_5]^-$ **43**,^[34-35] $[\text{Co}_6\text{H}(\text{CO})_{15}]^-$ **44**^[34] und $[(\text{PPh}(\text{Pr})_2)_3\text{WH}_6]$ **45**.^[34] Von den Kohlenwasserstoffresten sind zur besseren Übersicht nur die Kohlenstoffatome gezeigt.

In Verbindung **42** (Abb. 3.11) koordiniert ein Borhydrid an einen Kupferkomplex unter Ausbildung zweier 2-Elektronen-3-Zentrenbindungen, wie sie auch vom Diboran B_2H_6 bekannt ist.^[4]

In Verbindung **43** werden zwei Pentacarbonylwolfram-Fragmente nicht-linear durch ein Wasserstoffatom verbrückt. Komplex **44** enthält im Zentrum des Kobalt-Carbonylclusters ein eingelagertes Wasserstoffatom und bei Verbindung **45** handelt es sich um ein Polyhydrid mit variabler Koordinationszahl. Dies sind nur vier Beispiele für die Vielfalt der vom Wasserstoff gebildeten Verbindungstypen.^[34]

3.1.3.3 Di-Wasserstoff-Komplexe

Im Jahre 1984 wurde von *Kubas* erstmals die Koordination eines intakten H_2 -Moleküls in Form eines $\eta^2\text{-H}_2$ -Komplexes an ein Metallatom im Komplex $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\text{H}_2)$ beobachtet (η^x steht für die Haptizität, die angibt, dass x Atome mit dem Metallzentrum in Wechselwirkung treten).^[4, 36] Dieser Bindungstyp ist charakterisiert durch eine *side-on*-Bindung des Wasserstoffmoleküls mit seinen beiden an der σ -Bindung beteiligten Elektronen in Form einer nicht-klassischen 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung an ein freies Orbital am Metall. Gleichzeitig kann eine Rückbindung aus einem gefüllten Orbital des Metalls in das σ^* -Orbital des Wasserstoffes erfolgen, wodurch letztendlich die homolytische Spaltung des Wasserstoffes ermöglicht wird (Abb. 3.12, S. 20).^[34]

Der Wasserstoff fungiert hier als schwache Lewisbase, indem er als Elektronendonator mit dem freien Orbital am Metall wechselwirkt. Ist die Rückbindung zu stark, also das antibindende σ^* -Orbital zu stark populiert, so findet die homolytische Spaltung des Wasserstoffmoleküls in einer oxidativen Additionsreaktion statt, und es liegt anstatt eines Di-Wasserstoff-Komplexes

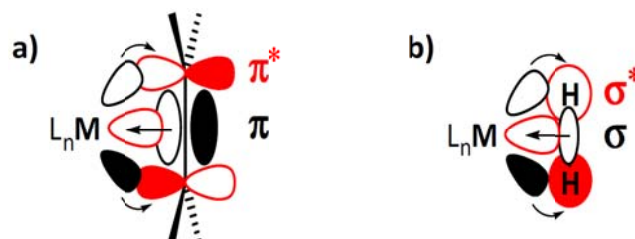


Abb. 3.12 Vergleich zwischen **a)** der Bindung eines Olefins mit seiner π -Bindung an ein Metall und **b)** der Bindung zwischen einem H_2 -Molekül und dem Metall über die σ -Bindung. L_nM steht für n Liganden L am Metall M .^[34]

nunmehr ein Dihydrid vor, in dem die beiden Wasserstoffatome keine bindende Wechselwirkung mehr zueinander haben. Die Rückbindungsfähigkeit eines Metalls ist umso größer, je größer seine negative Formalladung ist, die durch die Rückbindung reduziert wird. Ist die Rückbindung schwach, dann liegt ein η^2-H_2 -Komplex vor, aus dem in Gegenwart eines entsprechenden Akzeptors durch heterolytische Spaltung ein azides Proton abgespalten werden kann. Die Stabilität von Di-Wasserstoff-Komplexen hängt also essentiell von dem Verhältnis zwischen Hinbindung und Rückbindung zwischen Metall und Wasserstoffmolekül ab. In manchen Komplexen sind diese beiden Effekte etwa gleich groß. In solchen Fällen können die Di-Wasserstoff-Form und die Di-Hydrid-Form miteinander in einem Gleichgewicht stehen, wie es bei den beiden in Abb. 3.13 gezeigten Wolframkomplexen **46** und **47** der Fall ist.^[37]

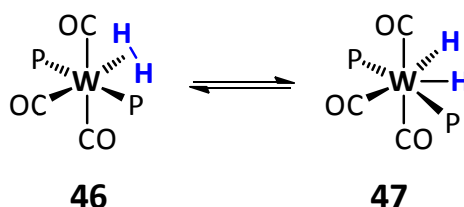


Abb. 3.13 Gleichgewicht zwischen Di-Wasserstoffkomplex **46** und Dihydridkomplex **47**. P: Phosphin.^[37]

Neben den angesprochenen elektronischen Gründen für das Entstehen eines Di-Wasserstoff-Komplexes spielen auch sterische Faktoren eine Rolle: Je größer die Liganden am Metall sind, desto mehr tendieren die Verbindungen dazu, Di-Wasserstoff-Komplexe zu bilden. Dies liegt in den beengten Raumverhältnissen begründet, die einer Dissoziation des Wasserstoffs entgegenwirken. Die Wechselwirkung zwischen Metall und Wasserstoff – insbesondere die Ausbildung einer Rückbindung – führt zu einer Schwächung der Bindung der beiden Wasserstoffatome untereinander, die man beispielsweise an einer Streckung der Bindung im Wasserstoffmolekül festmachen kann. Die mit der Bindungsschwächung einhergehende Aktivierung von

H₂ hängt über die angesprochenen elektronischen und sterischen Einflüsse hinaus noch von vielen weiteren Aspekten ab, wie von der Art des Metalls selbst, der Ladung des Komplexes und der Art und Zahl der Liganden.

Eine besondere Bedeutung kommt dabei demjenigen Liganden zu, der sich in *trans*-Position zum gebundenen Wasserstoffmolekül befindet (*Transeffekt*). Dieser kann die Fähigkeit des Metalls zur Ausbildung einer Rückbindung zum Wasserstoffmolekül stark beeinflussen. π -Akzeptoren oder starke σ -Donoren in *trans*-Stellung zum Wasserstoff führen zu einer Reduzierung der Rückbindungsfähigkeit des Metalls und begünstigen dadurch die Bildung von Di-Wasserstoff-Komplexen.

Bis zu der Entdeckung eines η^2 -H₂-Komplexes im Jahre 1984 durch *Kubas* wurde davon ausgegangen, dass eine Koordination von H₂ an ein Metall zwar stattfindet (z.B. im Zuge der katalytischen Hydrierung mit Übergangsmetallkatalysatoren), das Addukt selbst aber zu instabil sei, um es direkt beobachten zu können. Die Tatsache, dass es stabile und charakterisierbare H₂-Komplexe gibt, lässt vermuten, dass auch σ -Bindungen zwischen anderen Elementen an ein Metall koordinieren können. Dies wäre für die Aktivierung von Kohlenwasserstoffen interessant, die sich sonst durch ihre Reaktionsträgheit auszeichnen. In der Tat sind heute neben mehr als 600 H₂-Komplexen auch Komplexe zwischen Alkanen und Metallen über eine η^2 -C-H-Bindung bekannt.^[37] Komplexe mit ungesättigten Verbindungen, bei denen die Bindung durch Wechselwirkung zwischen der π -Bindung eines Olefins oder Acetylens und einem freien Orbital am Metall zustande kommt, während eine Rückbindung durch die Verschiebung von Elektronendichte aus einem gefüllten d-Orbital des Metalls in die π^* -Bindung entsteht, sind ebenfalls bekannt (Abb. 3.12, S. 20).

Die Synthese von Übergangsmetall-Di-Wasserstoff-Komplexen kann im einfachsten Fall durch Reaktion von Wasserstoff mit einem koordinativ ungesättigten Komplex **48** erfolgen (Abb. 3.14a, S. 22). Eine weitere Möglichkeit besteht in der Substitution eines schwach gebundenen Liganden (beispielsweise eines koordinierten Lösemittelmoleküls) durch Wasserstoff (Abb. 3.14b, S. 22). Bei der dritten und am häufigsten verwendeten Methode wird ein Hydrid-Übergangsmetallkomplex **52** durch eine *Brønsted*-Säure protoniert, wobei aus dem Proton der Säure und dem Hydrid des Komplexes das koordinierte Wasserstoffmolekül entsteht (Abb. 3.14c, S. 22). In den heute bekannten Di-Wasserstoff-Komplexen ist der H-H-Bindungsabstand wenigstens etwas größer als im freien Wasserstoff, da die beiden im freien H₂ an der σ -Bin-

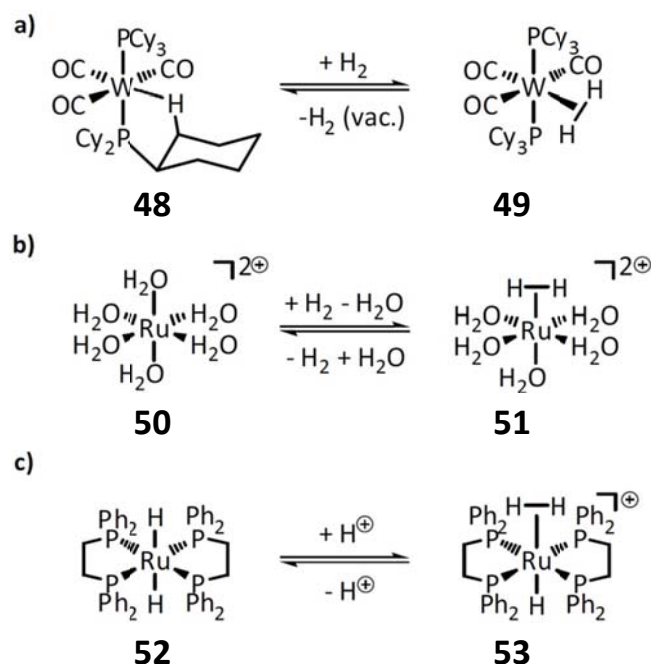


Abb. 3.14 Darstellung von Di-Wasserstoff-Komplexen **a)** aus einem koordinativ ungesättigten Komplex **48** und Wasserstoff; **b)** durch Substitution eines schwach gebundenen Liganden in **50**; **c)** durch Protonierung eines Hydridkomplexes **52**.

derung beteiligten Elektronen nun zusätzlich mit dem Metallatom wechselwirken, und durch Rückbindung eine Bindungsschwächung stattfindet. Bei einem Bindungsabstand kleiner als 0.8 Å im koordinierten H₂-Molekül spricht man von physikalisch adsorbiertem Wasserstoff.

In Abhängigkeit von der Länge der H-H-Bindung werden „echte H₂-Komplexe“, „gestreckte H₂-Komplexe“, „komprimierte Dihydride“ und „echte Dihydride“ unterschieden (Abb. 3.15).^[37]

Theoretische Untersuchungen legen den Schluss nahe, dass ab einer H-H-Bindungslänge von ca. 1.48 Å, also der doppelten Bindungslänge des freien Wasserstoffes, die Bindung „gebrochen“ ist, doch auch bei Bindungslängen bis zu 1.6 Å lässt sich noch eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen den beiden Wasserstoffatomen nachweisen.^[38-39]

Die H₂-Metall-Bindung kann innerhalb eines großen Bindungslängen- und Stabilitätsbereiches variieren. Die beobachtete schnelle Rotation und Schwingung entlang der H-H-Bindung lässt sich häufig auch bei tiefen Temperaturen nicht vollständig unterbinden.^[37, 40]

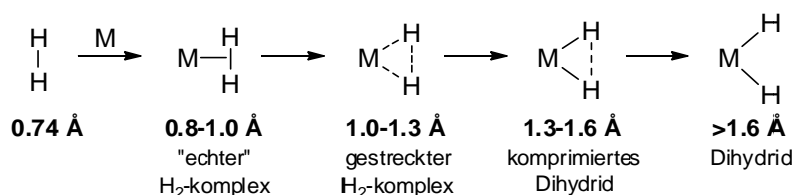


Abb. 3.15 Klassifizierung von Di-Wasserstoffkomplexen anhand der H-H-Bindungslänge im Komplex (M: Metall).^[37]

3.2 Cyclopentadienon und -dienyl-Eisencarbonylkomplexe (η^2 -CpO)Fe(CO)_xR

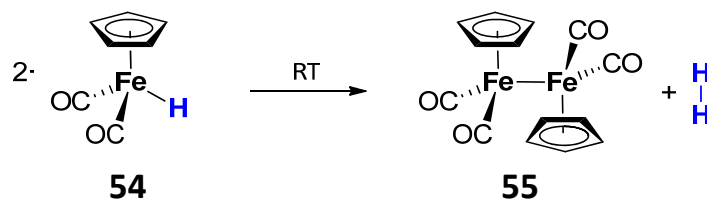


Abb. 3.16 Zerfallsreaktion des Eisenhydrids **54** unter Freisetzung von Wasserstoff.^[41]

Das η^5 -Cyclopentadienyleisendicarbonylhydrid **54** ist bereits seit 1959 bekannt.^[41] *Wilkinson* beschrieb damals dessen Zerfallsreaktion unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff (Abb. 3.16). Beschreibungen eines photochemischen Carbonylligandenaustausches in Eisen-cyclopentadienylkomplexen finden sich seit den 1960er Jahren in der Literatur.^[42-45] *Nesmeyanov* führte damals erfolgreich einen Triphenylphosphinliganden auf diesem Wege ein. Komplexe vom in Abb. 3.17 gezeigten Typ **58** wurden erstmals im Jahr 1992 von *Knölker* beschrieben.^[46]

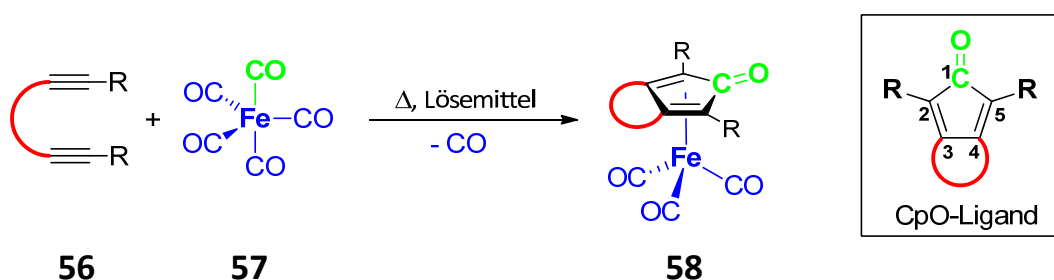


Abb. 3.17 Allgemeines Syntheschema von Eisentricarbonylcyclopentadienonkomplexen **58** nach *Knölker*. R: TMS, Ph; C: Rückgrat, hier: (CH₂)_n mit n = 1,2.^[46]

Knölker synthetisierte diese Komplexe ausgehend von Diinen **56** in einer der *Pauson-Khand*-Reaktion analogen [2+2+1]-Cycloaddition durch thermische Umsetzung mit Eisenpentacarbonyl **57** (Abb. 3.17). In den Cyclopentadienon-Eisentricarbonylkomplexen **58** ist der organische Cyclopentadienonligand (CpO) durch die folgenden strukturellen Eigenschaften charakterisiert: An C-2 und C-5 ist jeweils eine Silyl- oder Phenylgruppe **R** gebunden, und C-3 und C-4 sind über eine Polymethylenkette verbunden, welche auch Heteroatome wie beispielsweise Sauerstoff enthalten kann.

Die Synthese des Eisenkomplexes **5** ausgehend vom 1,8-Bis(trimethylsilyl)octa-1,7-diin **59** nach *Knölker* ist beispielhaft in Abb. 3.18 auf Seite 24 gezeigt.

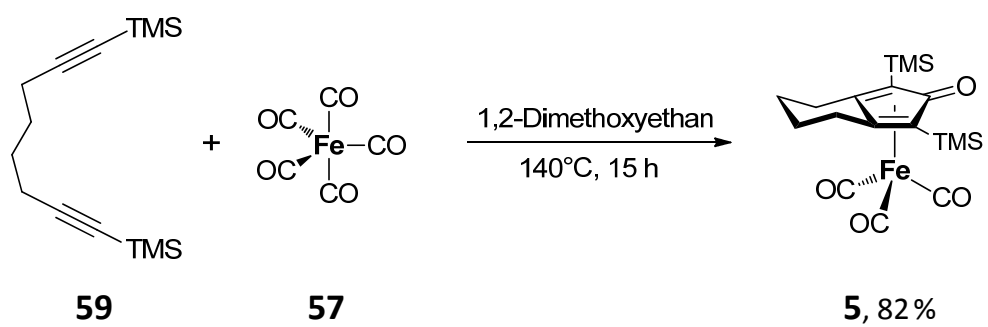


Abb. 3.18 Synthese des Cyclopentadienon-Eisentricarbonylkomplexes **5** nach *Knölker*.^[47]

3.3 Cyclopentadienyleisenhydriddicarbonylkomplexe ($\eta^5\text{-CpOH})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}$

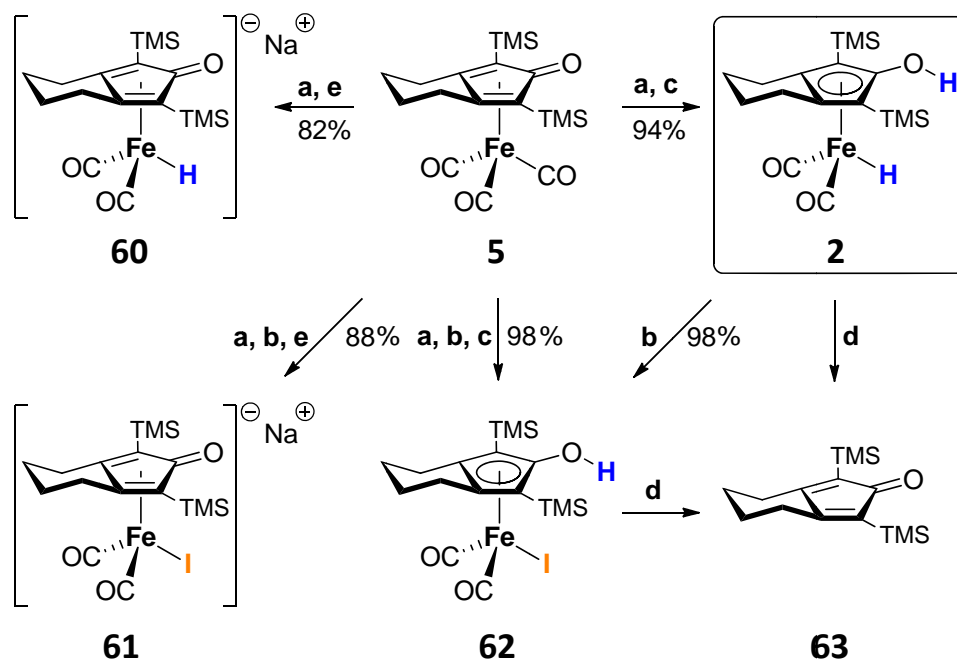


Abb. 3.19 Erste Erwähnung des Eisenhydrids **2** durch *Knölker* im Jahre 1999. (a) 1 M NaOH/THF (1:2); (b) C₅H₁₁I; (c) H₃PO₄; (d) Luft, Tageslicht, Et₂O/THF, Na₂S₂O₃, Celite, 3 h; (e) NaH, Et₂O/THF.^[48]

Bifunktionale Eisenhydridkomplexe mit einem protischen Wasserstoffatom im Cyclopentadienylliganden wurden erstmals von *Knölker* im Jahre 1999 in Form von Verbindung **2** beschrieben (Abb. 3.19 und Abb. 3.20).^[48] Komplex **2** stellte damals ein Intermediat bei der Synthese von Cyclopentadienon **63** (durch anschließende Abspaltung des Eisencarbonylfragmentes) dar und wurde durch Umsetzung eines Cyclopentadienoneisentricarbonyls **5** mit Natronlauge und anschließende Protonierung erhalten (*Hieber-Reaktion*).

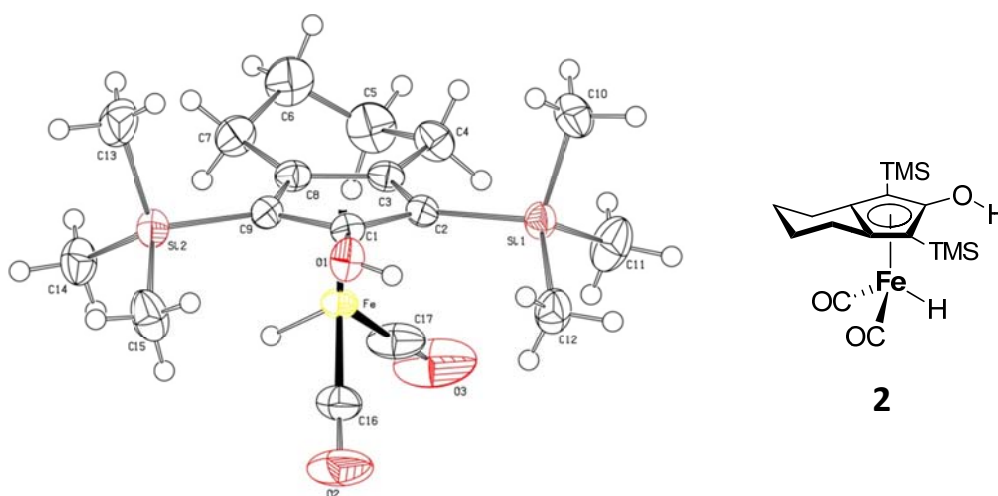


Abb. 3.20 Bild der von *Knölker* röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur von Komplex **2** im Kristall als ORTEP (die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit).^[48]

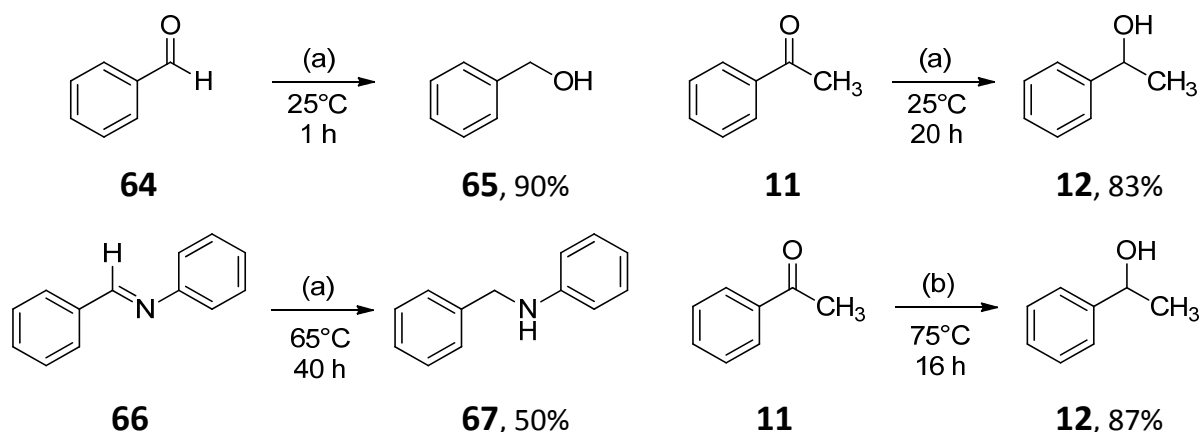


Abb. 3.21 Ausgewählte Katalyseergebnisse von Casey aus dem Jahr 2007.^[1] Angegeben sind Ausbeuten isolierter Produkte. (a) 3 bar H₂, Toluol, 2 mol-% Katalysator **2**. (b) 2-Propanol, 1 mol-% Katalysator **2**.

Im Jahr 2007 wurde der Eisenkomplex **2** von Casey erstmals als Hydrierkatalysator eingesetzt (Abb. 3.21).^[1] Gezeigt ist die Hydrierung von Benzaldehyd **64**, welche bereits nach einer Stunde abgeschlossen ist. Im Vergleich dazu dauert die Umsetzung von Acetophenon **11** unter gleichen Bedingungen bereits 20 Stunden. Das *N*-Benzylidenanilin **66** wurde selbst bei einer Temperatur von 65°C nur sehr langsam umgesetzt (die Reaktion wurde nach 40 Stunden abgebrochen). Weiterhin wurde berichtet, dass Katalysator **2** nicht nur unter Wasserstoffatmosphäre, sondern auch bei Verwendung von 2-Propanol als Wasserstoffquelle (im Sinne einer Transferhydrierung) katalytisch aktiv ist. Casey postulierte in Analogie zu strukturell ähnlichen Rutheniumkatalysatoren den in Abb. 3.22 auf Seite 27 gezeigten Katalysezyklus und beschrieb auf Grundlage NMR-spektroskopischer Untersuchungen eine reversible Inhibition der dehydrogenierten Spezies **1** durch Koordination eines Alkoholmoleküls (→ Komplex **69**), sowie eine irreversible Inhibition bei Zugabe von Triphenylphosphin (→ Komplex **68**). Weiterhin wurde die Entstehung nicht näher benannter Zersetzungsprodukte beschrieben.

Im Jahr 2009 erschien eine weitere Publikation von Casey zum Thema, in welcher erstmals ein Alkoholkomplex mit dem Bindungsschema wie in Komplex **69** (Abb. 3.22, S. 27) strukturell charakterisiert wurde: Der Komplex von Benzylalkohol an den dehydrogenierten Eisenkomplex (Verbindung **70**, Abb. 3.23, S. 27).^[49] Weiterhin wurden detailliertere mechanistische Untersuchungen des Reaktionsmechanismus der Hydrierung von Aldehyden vorgestellt. So wurde eine hohe Austauschgeschwindigkeit eines koordinierten Alkohols mit freien Alkoholen in der Reaktionslösung festgestellt. Auch konnte der koordinierte Benzylalkohol bei Raumtemperatur durch andere Liganden wie Triphenylphosphin, Benzonitril und Pyridin ausgetauscht werden.

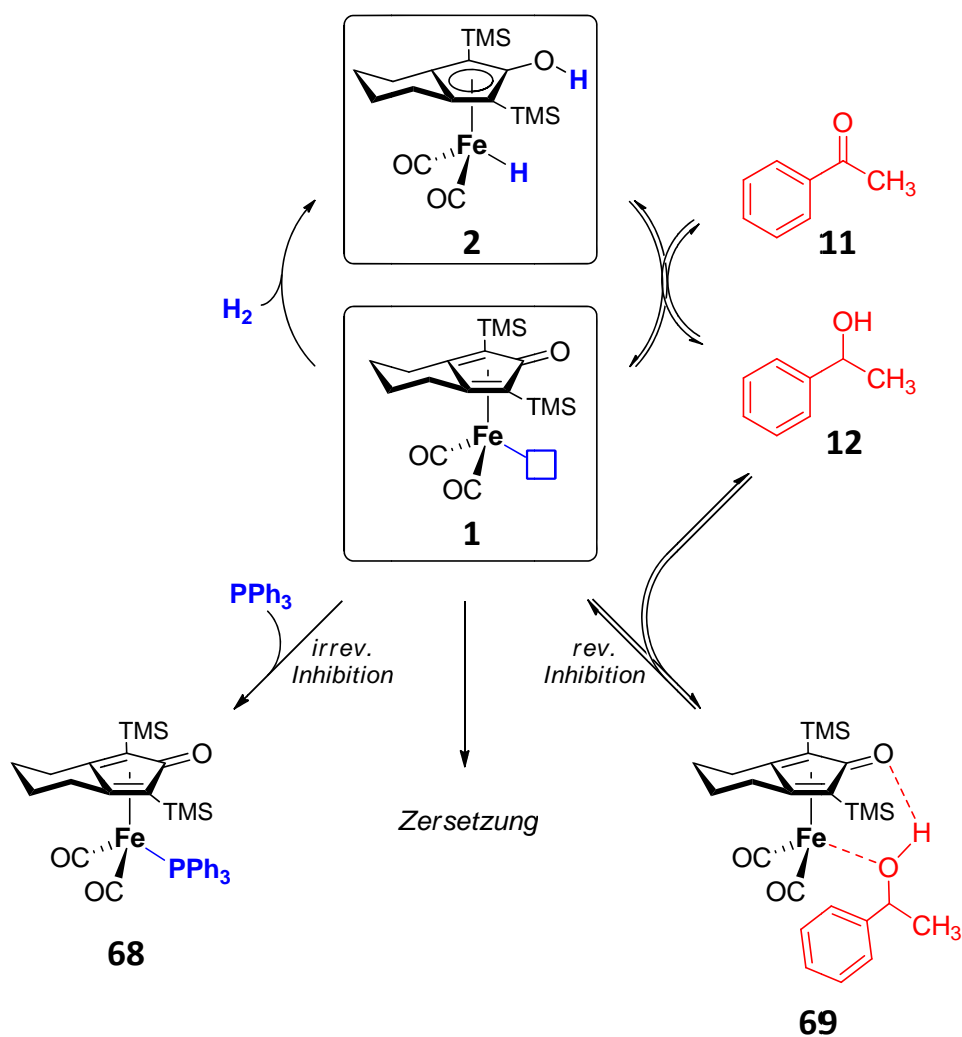


Abb. 3.22 Von Casey postulierter Katalysezyklus für die Hydrierung von Acetophenon **11** durch den bifunktionalen Eisenkatalysator **2**. Weiterhin sind die von Casey beschriebene irreversible Inhibition von **1** durch Koordination von Triphenylphosphin und die reversible Inhibition durch Koordination des Alkohols **12** gezeigt.^[1]

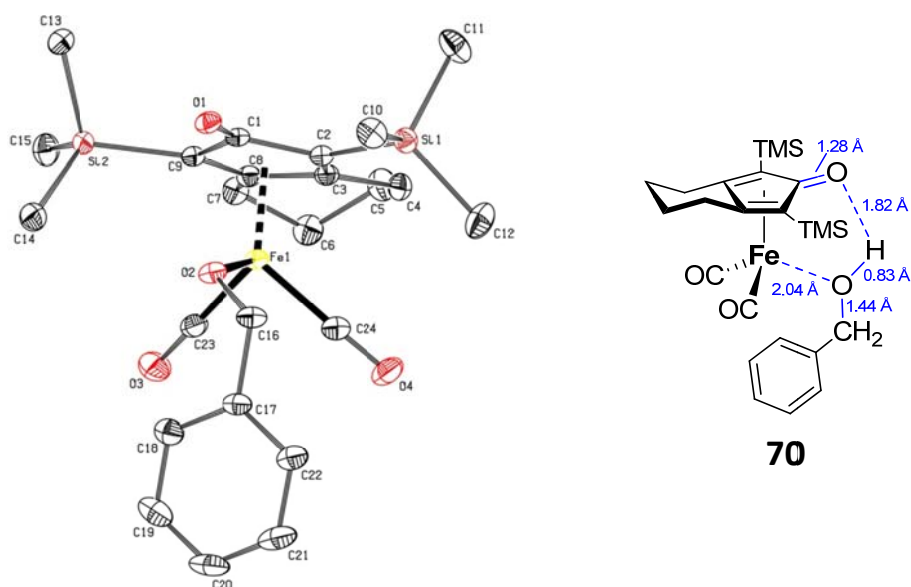


Abb. 3.23 ORTEP der röntgendiffraktometrisch von Casey bestimmten Struktur des Alkoholkomplexes **70** im Kristall ohne Wasserstoffatome. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.^[49]

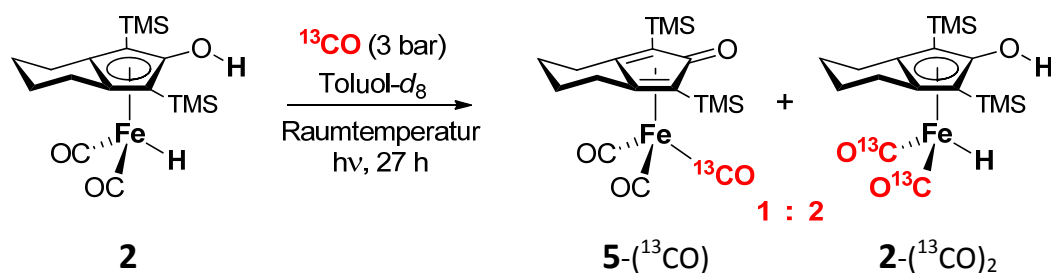


Abb. 3.24 Von Casey beobachteter photochemischer Ligandenaustausch. Das Produktverhältnis 1:2 wurde durch Integration der Signale in den NMR-Spektren abgeschätzt.^[49]

In weiteren Versuchen setzte Casey das Eisenhydrid **2** dem Tageslicht aus. In Gegenwart von isotopenmarkiertem Kohlenstoffmonoxid ^{13}CO wurde hierbei die Bildung zweier neuer Spezies $\text{5-}(^{13}\text{CO})$ und $\text{2-}(^{13}\text{CO})_2$ im Verhältnis 1:2 beobachtet (Abb. 3.24). Im Eisentricarbonyl $\text{5-}(^{13}\text{CO})$ hat das ^{13}CO -Molekül offenbar die nach Abspaltung von H_2 entstandene freie Koordinationsstelle am Eisen besetzt, während der Komplex $\text{2-}(^{13}\text{CO})_2$ durch die Abspaltung eines der drei Carbonylliganden (welche in Gegenwart von UV-Strahlung literaturbekannt ist^[50]) und die anschließende dissoziative Aufnahme eines H_2 -Moleküls gebildet wurde. Bestrahlung des Eisenhydrids **2** über einen längeren Zeitraum führte zu Linienverbreiterung im ^1H -NMR-Spektrum, welche auf die Bildung nicht näher charakterisierter paramagnetischer Spezies zurückgeführt wurde.

Der in Abb. 3.22 (S. 27) gezeigte Mechanismus kann sowohl nach einem *Inner-Sphere*-, als auch nach einem *Outer-Sphere*-Mechanismus ablaufen (Abb. 3.25). Bei Vorliegen eines Inner-Sphere-Mechanismus wird das ungesättigte Substrat zunächst an den Metallkomplex gebunden. In einem zweiten Schritt findet dann der Transfer der beiden Wasserstoffatome vom

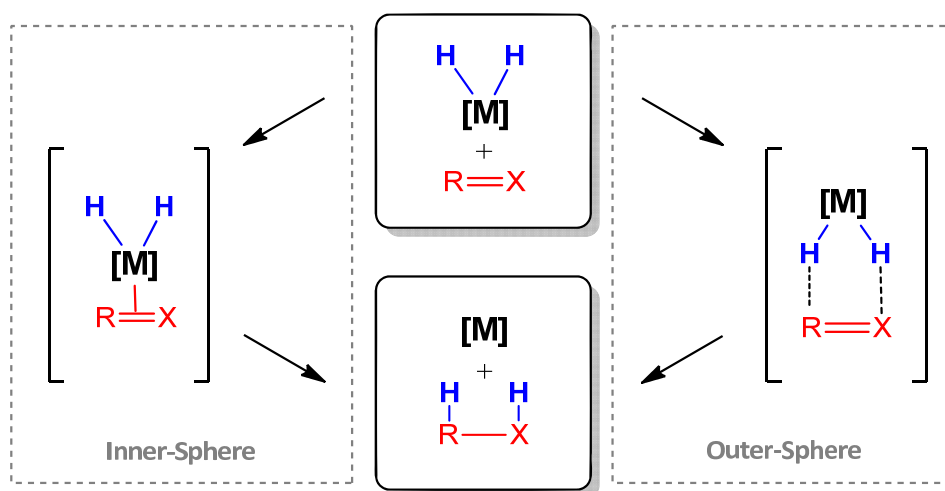


Abb. 3.25 Schematische Darstellung des Inner-Sphere- (links) und Outer-Sphere- (rechts) Mechanismus für die Hydrierung einer ungesättigten Verbindung $\text{R}=\text{X}$ durch den Metallkomplex $[\text{M}]$ mit $\text{X}=\text{Heteroatom}$.

Katalysator auf das Substrat statt. Bei Vorliegen eines Outer-Sphere-Mechanismus findet keine Bindung des Substrats an das Metallzentrum des Katalysators statt, sondern die Wasserstoffatome werden direkt vom Katalysator auf das Substrat übertragen. Um im vorliegenden Fall zwischen dem Vorliegen eines Inner-Sphere- und Outer-Sphere-Mechanismus zu unterscheiden, setzte *Casey* die deuterierte Verbindung **71** mit dem Eisenkatalysator **2** um. In einer ^1H - und ^2H -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionsmischungen wurden sowohl das Addukt **72**, als auch das Addukt **73** detektiert (Abb. 3.26). Diese Ergebnisse sind nicht mit dem Vorliegen eines Inner-Sphere-Mechanismus vereinbar, welcher nur die Bildung von Addukt **72** zu erklären vermag, sondern nur mit dem Vorliegen eines Outer-Sphere-Mechanismus. Voraussetzung hierfür ist, dass die Reaktionstemperatur so gewählt wird, dass keine Dissoziation der gebildeten Alkoholkomplexe **72** bzw. **73** stattfindet.

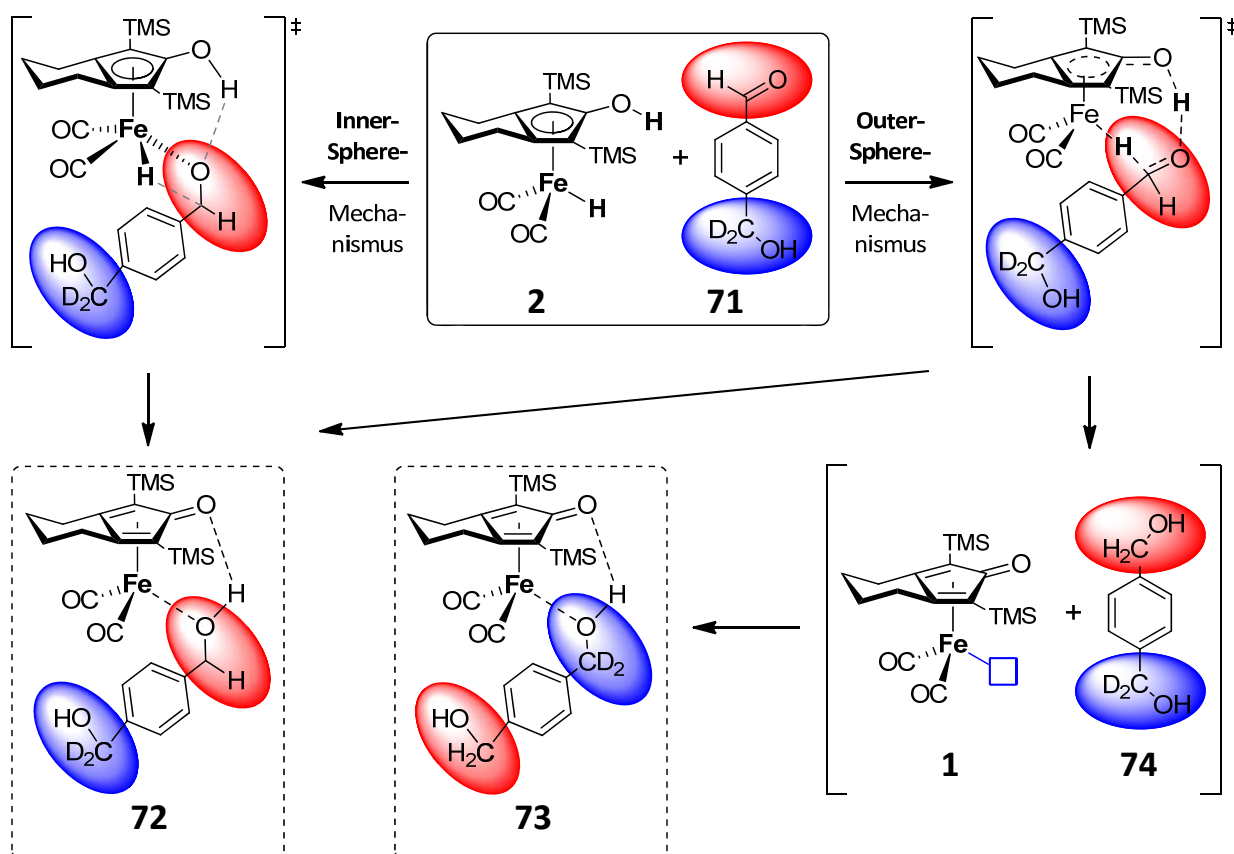


Abb. 3.26 Mögliche Bildung der Addukte **72** und **73** bei Vorliegen eines Inner-Sphere- (links) bzw. eines Outer-Sphere- (rechts) Reaktionsmechanismus.^[49] Der blaue Kasten in der gezeigten Struktur von Verbindung **1** stellt eine freie Koordinationsstelle dar.

3.4 Phosphoramiditliganden

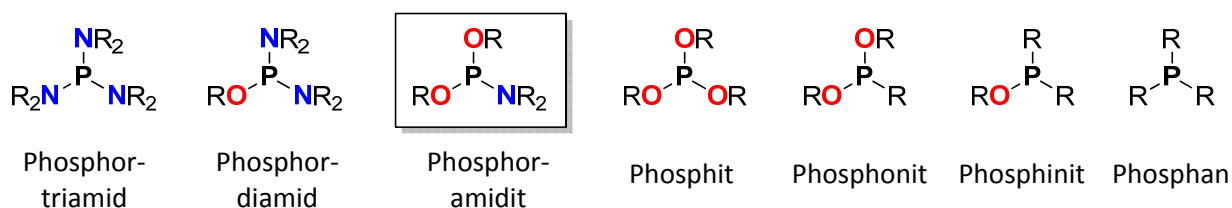


Abb. 3.27 Einige ausgewählte trivalente Verbindungsklassen des Phosphors.

Phosphoramidit ist der Name einer erstmalig im Jahr 1994 von *de Vries* und *Feringa* als chirale Liganden eingesetzten Verbindungsklasse des dreiwertigen Phosphors.^[51-52] Strukturell handelt es sich hierbei um Amide der Phosphorsäure H_3PO_4 mit einer Phosphor-Stickstoff- und zwei Phosphor-Sauerstoffbindungen (Abb. 3.27). Sowohl das Phosphor- als auch das Stickstoffatom verfügen über ein freies Elektronenpaar und sind somit potentielle Bindungsstellen bei der Koordination als Ligand in Metallkomplexen. Die π -Akzeptorfähigkeit der Phosphoramiditliganden steigt mit der Elektronegativität der Substituenten am Phosphoratom. Somit sind die Phosphoramidite bezüglich ihrer π -Akzeptorfähigkeit zwischen den stärkeren Phosphiten (drei C-O-Bindungen) und den schwächeren Phosphanen (drei P-C-Bindungen) einzuordnen. Ihre Donoreigenschaften und ihre sterischen Effekte lassen sich durch Variation der Substituenten an den Sauerstoff- und Stickstoffatomen steuern. Einige chirale Phosphoramidite sind in Abb. 3.28 gezeigt.

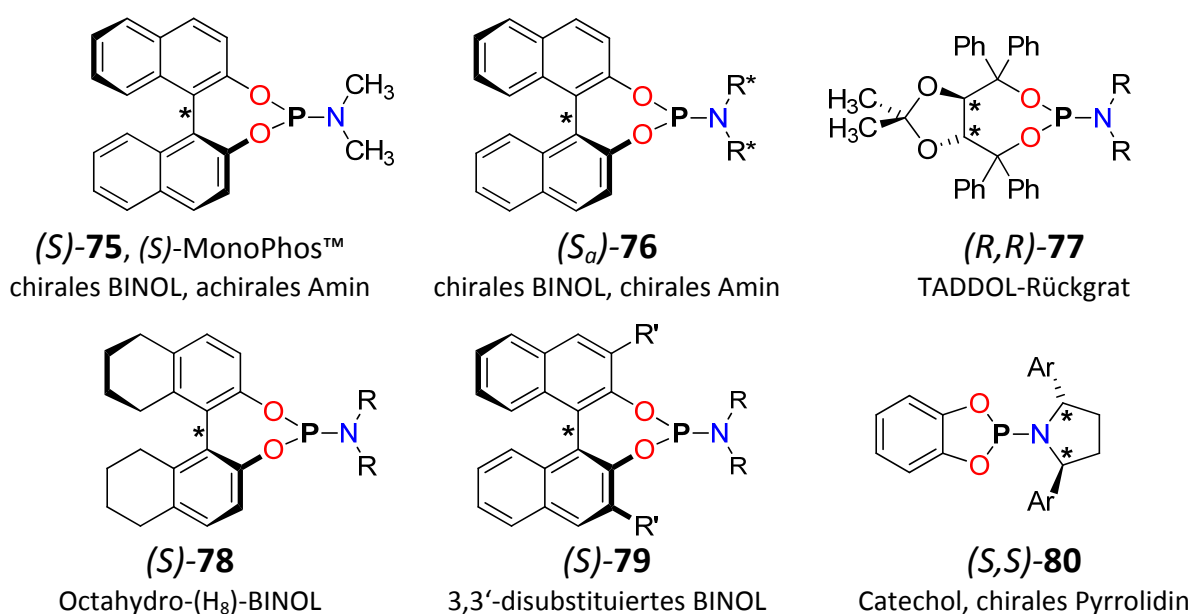


Abb. 3.28 Einige ausgewählte chirale Phosphoramiditliganden. R, R': Alkyl; R*: chiraler Alkylrest; Ar: Aryl.

Phosphoramidite können leicht nach einer der drei in Abb. 3.29 beispielhaft für das BINOL-basierte Phosphoramidit (*S*)-**85** gezeigten Syntheserouten hergestellt werden: 1. Durch Knüpfung der beiden Phosphor-Sauerstoffbindungen durch Umsetzung eines Alkohols (beispielsweise von enantiomerenrein und kostengünstig verfügbarem (*S*)-BINOL **81**) mit Phosphortrichlorid im ersten Schritt und anschließende Ausbildung der Phosphor-Stickstoffbindung durch Reaktion mit einem sekundären Amin **83**. 2. Durch Knüpfung der Phosphor-Stickstoffbindung durch Umsetzung eines sekundärenamins **83** mit Phosphortrichlorid und anschließende Reaktion des gebildeten Chloraminophosphans **84** mit der Alkoholkomponente (hier: (*S*)-**81**). Die dritte mögliche Synthese bedient sich eines durch Tetrazol katalysierten Aminaus-tausches, um die Amingruppe eines bestehenden Phosphoramidits zu ersetzen.

Phosphoramidite lassen sich nach diesem System modular aus Alkohol- und Aminkomponenten zusammensetzen und sind im Allgemeinen leicht und in hoher Ausbeute synthetisierbar. Die Ausgangsverbindungen sind enantiomerenrein verfügbar (im Fall der BINOL-basierten Phosphoramidite), und die Phosphoramidite selbst sind im Allgemeinen luftstabil.

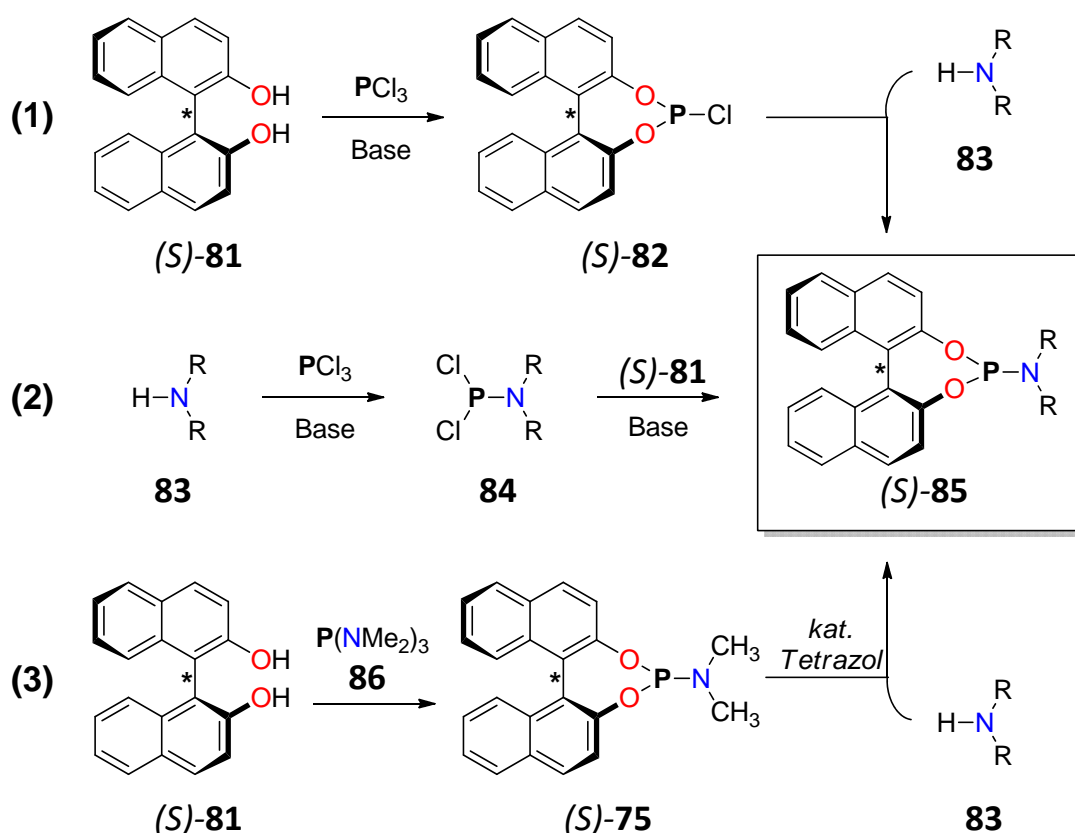


Abb. 3.29 Drei mögliche Routen (1), (2) und (3) zur Synthese von Phosphoramiditen am Beispiel des BINOL-basierten Phosphoramidits (*S*)-**85**. R: Alkyl.

Phosphoramidite zählen heute in der metallorganischen Katalyse zu den „privilegierten“ Liganden. Sie wurden erfolgreich in Kombination mit Metallen wie Kupfer, Rhodium, Palladium, Iridium, Nickel und Silber für eine Vielzahl asymmetrischer Reaktionen eingesetzt.^[52-53]

Im Jahr 2010 berichteten *Bauer et al.* von der erfolgreichen Komplexierung von Phosphoramiditliganden an Eisen und von der Anwendung der resultierenden chiralen Komplexe zur Oxidation aktivierter Methylengruppen zu Carbonylen.^[54] Die Synthesen der von *Bauer et al.* charakterisierten Phosphoramidit-Eisenkomplexe (*R*)-**88**, (*R*)-**90** und (*R*)-**92** sind in Abb. 3.30 gezeigt. Ein Bild der röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur von (*R*)-**88** im Kristall ist in Abb. 3.31 (S. 33) dargestellt.

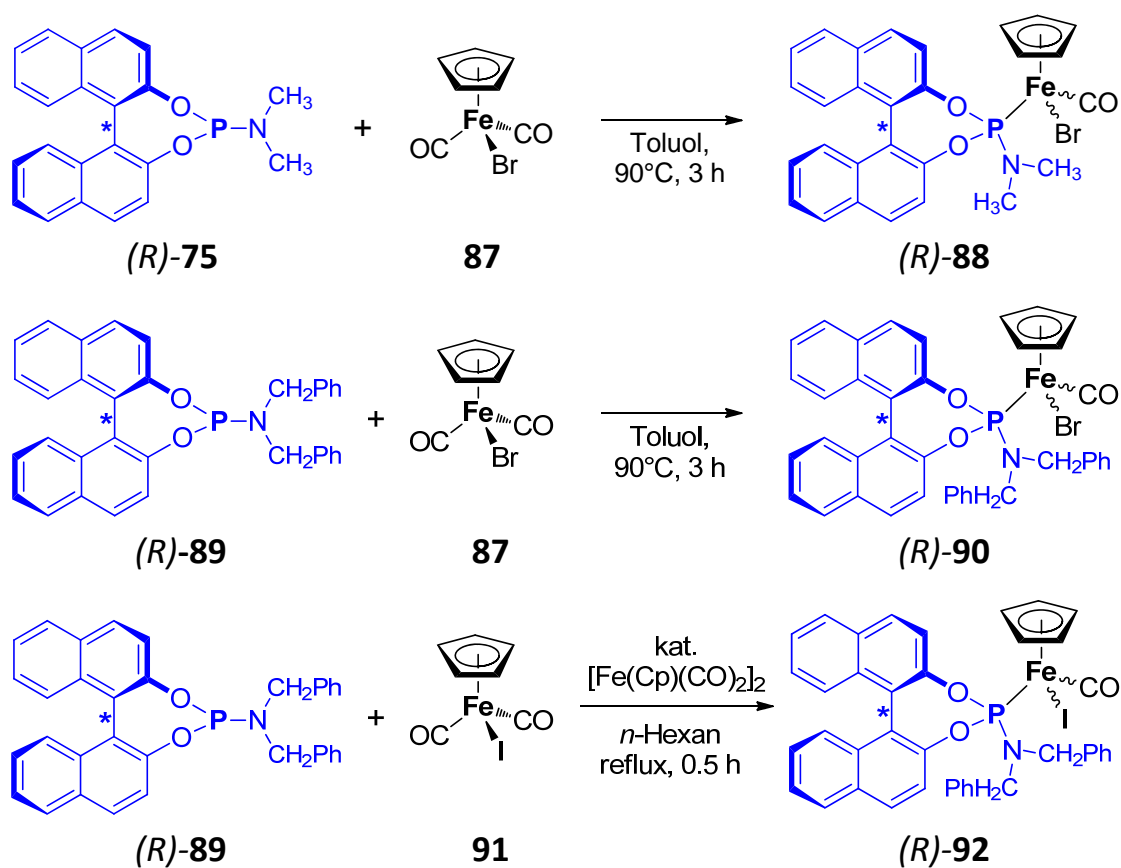


Abb. 3.30 Synthese der bisher einzigen in der Literatur charakterisierten Phosphoramidit-Eisenkomplexe.^[54]

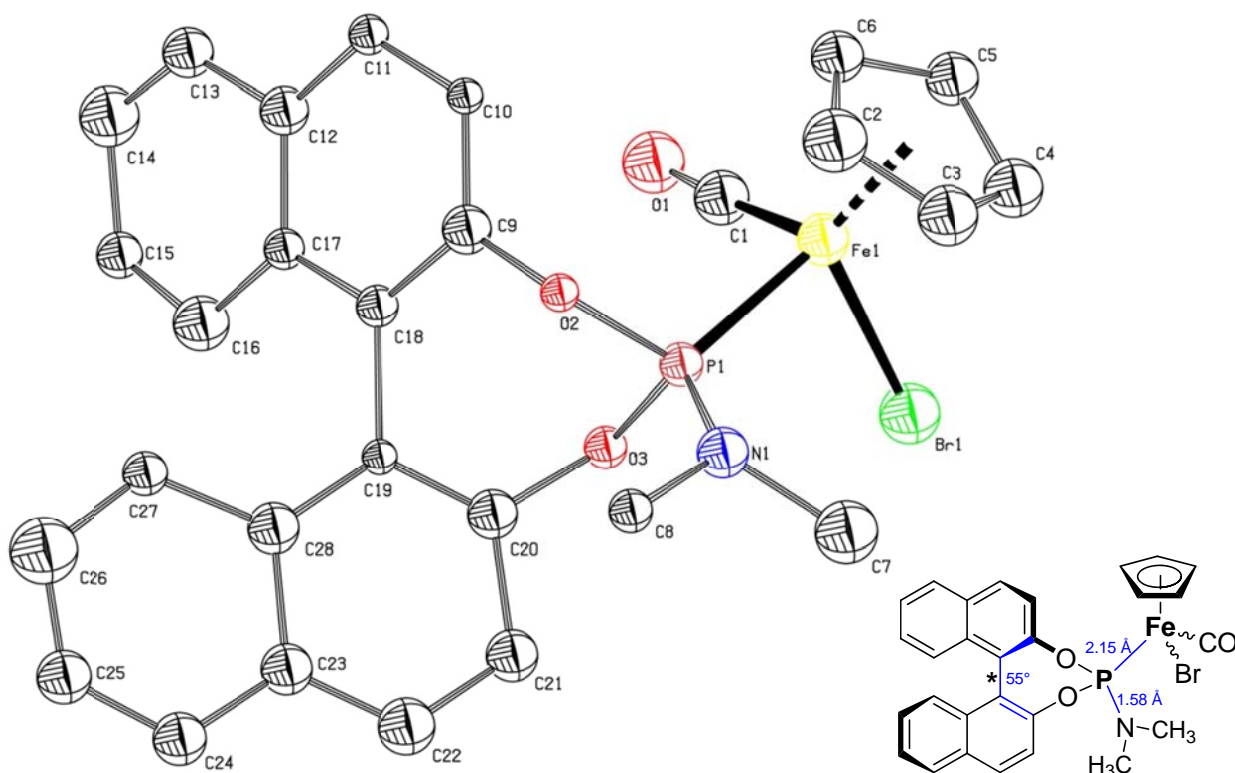


Abb. 3.31 Bild der röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur von (*R*)-**88** im Kristall als ORTEP. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.^[54]

3.5 Computerchemische Verfahren

Mit Hilfe computerchemischer Verfahren können Informationen über chemische Systeme gewonnen werden, die häufig nicht direkt experimentell zugänglich sind. Die Berechnung von Hydrierungsreaktionen ist – im Vergleich zu Reaktionen zwischen großen Molekülen – relativ einfach, was in der einfachen elektronischen Struktur des Wasserstoffatoms begründet liegt.

Die heute bei computerchemischen Strukturberechnungen sehr häufig verwendete Dichtefunktionaltheorie (DFT), die im Kern eine Näherungsmethode ist, ermöglicht es, quantenmechanische Berechnungen derart zu vereinfachen, dass Mehrelektronensysteme (Moleküle, Feststoffe) oft mit der Genauigkeit von *ab initio*-Verfahren in deutlich kürzerer Rechenzeit berechnet werden können.^[55-56]

Trotz aller Erfolge der Dichtefunktionaltheorie in der Vergangenheit muss bei der Auswertung ihrer Ergebnisse bedacht werden, dass ihre Implementierungen auf empirischen Ansätzen beruhen. So ist seit langem bekannt, dass die häufig eingesetzte B3LYP (**Becke-3-Lee-Yang-Parr**)-DFT-Kombination Schwächen bei der Berechnung von Bindungsenthalpien kettenförmiger Kohlenwasserstoffe und bei der Berechnung elektrozyklischer Reaktionen zeigt. Auch führt die Vernachlässigung von *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen in den meisten DFT-Implementierungen zu Problemen bei der Behandlung schwach gebundener Komplexe. Diese Problematik kann umgangen werden, indem mehrere DFT-Ansätze angewendet und höhere Niveaus für Energieberechnungen eingesetzt werden.^[57]

Computerchemische Berechnungen von Übergangsmetallhydriden und von Hydriden der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente zur Ergründung der Mechanismen von Hydrierungsreaktionen wurden in der Vergangenheit mit großem Erfolg mit DFT-Methoden durchgeführt.^[58-60] Bei Berechnungen von Übergangsmetallhydriden der schwereren Elemente, beispielsweise der Eisen- oder Platingruppe, sind relativistische Effekte zu berücksichtigen. Doch da das Wasserstoffatom einen einfachen elektronischen Aufbau hat, ist die Berechnung von Metall-Wasserstoffbindungen im Vergleich zur Berechnung der Bindung zwischen anderen Atomsorten noch verhältnismäßig einfach durchzuführen.

3.5.1 DFT-Studien des Reaktionsmechanismus des *Shvo*-Katalysators

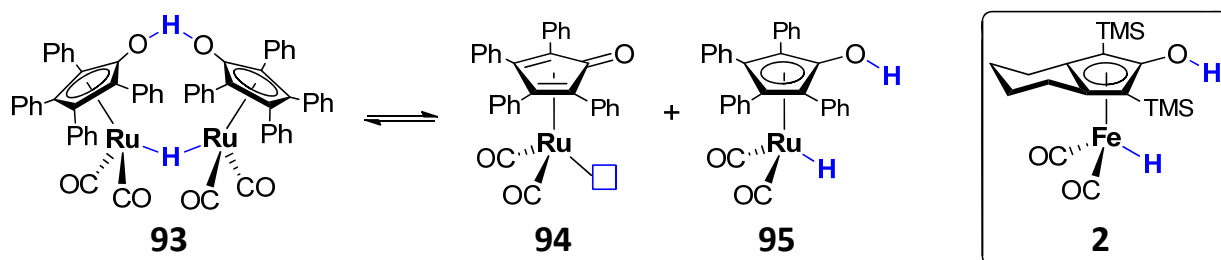


Abb. 3.32 Der *Shvo*-Katalysator **93** und die mit ihm im Gleichgewicht stehenden Komplexe **94** und **95** sowie der strukturell zu **95** ähnliche und ursprünglich von *Knölker* beschriebene Eisenkomplex **2**. Der blaue Kasten in der gezeigten Struktur **94** stellt eine freie Koordinationsstelle dar.

Der erstmals im Jahre 1985 von *Youval Shvo* beschriebene rutheniumbasierte *Shvo*-Katalysator **93** ist der wohl bekannteste Vertreter der bifunktionalen Hydrierkatalysatoren zur Hydrierung von Alkenen, Alkinen, Carbonylverbindungen und Iminen.^[61-62] Er steht im Gleichgewicht mit dem koordinativ ungesättigten Komplex **94** und dem mit Wasserstoff „beladenen“ Hydridkomplex **95** (Abb. 3.32). Die strukturelle Ähnlichkeit zwischen dem Rutheniumkomplex **95** und dem von *Knölker* beschriebenen Eisenkomplex **2** ist unverkennbar.

DFT-Studien der Reaktionsmechanismen von Komplex **95** mit Alkenen, Alkinen, Carbonylgruppen und Iminen wurden von *Comas-Vives*, *Ujaque* und *Lledós* anhand einer vereinfachten Modellverbindung von Komplex **95** durchgeführt.^[63-64] Als mögliche Reaktionspfade wurden sowohl Inner-Sphere- als auch Outer-Sphere-Mechanismen in Betracht gezogen (vgl. Abb. 3.25, S.28). *Comas-Vives*, *Ujaque* und *Lledós* kamen zu dem Ergebnis, dass die Reaktionen in allen Fällen nach einem konzertierten Outer-Sphere-Mechanismus ablaufen.

Die in Abb. 3.33 (S. 36) gezeigte Hydrierung von Formaldehyd als Modell-Carbonylverbindung durch ein strukturell vereinfachtes Modellsystem von Komplex **95** beginnt mit den beiden in **A** gezeigten getrennten Molekülen. Nach Ausbildung eines stabilisierten Substrat-Katalysator-Komplexes in **B**, in dem das Carbonylsauerstoffatom eine Wasserstoffbrücke ($d_{\text{OHO}} = 2.74 \text{ \AA}$, $\angle_{\text{OHO}} = 161^\circ$) zum protischen Hydroxylwasserstoff des Katalysators ausbildet, werden beide Wasserstoffatome (das an Ruthenium gebundene Hydrid und das Hydroxylproton aus dem Cyclopentadienonliganden) in einem Übergangszustand **C** vom Katalysator auf den Aldehyd übertragen. Die Übertragung der beiden Wasserstoffatome verläuft konzertiert und symmetrisch. Der gebildete Produktkomplex **D** stellt mit einer Energie von -11.8 kJ/mol das energetische Minimum des berechneten Reaktionspfades dar. Dissoziation des Methanols liefert

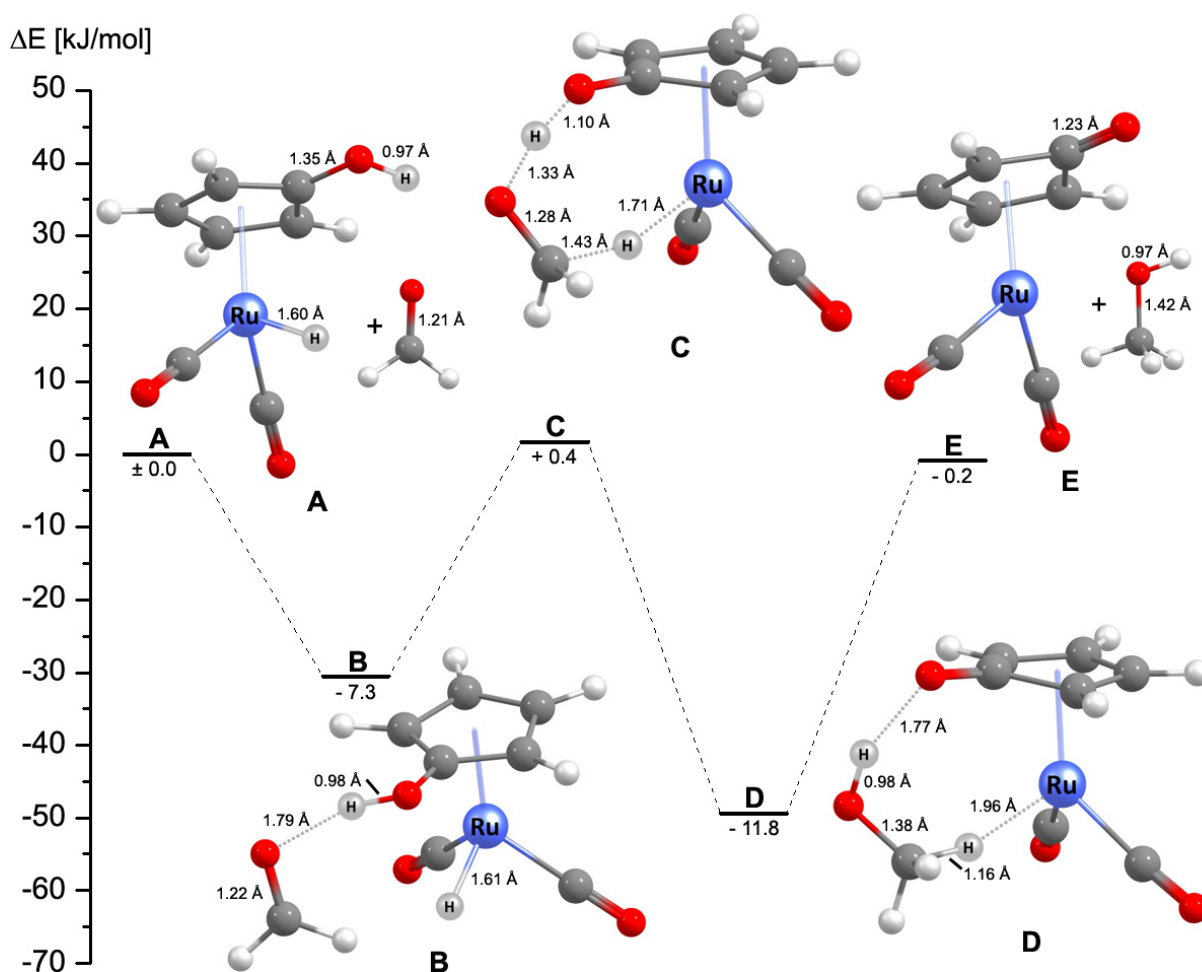


Abb. 3.33 Von *Comas-Vives, Ujaque* und *Lledós* berechneter symmetrischer Outer-Sphere-Mechanismus der Hydrierung von Formaldehyd als Modell-Carbonylverbindung durch ein vereinfachtes Modell der aktiven Form des *Shvo*-Katalysators **95**. Es wurde das B3LYP Funktional mit verschiedenen Basissätzen für einzelne Atome verwendet: Ph-H: 6-31G; C, O, andere H: 6-31G(d,p); Ru: LANL2DZ Pseudopotential mit zugehörigem Basissatz. Optimiert in der Gasphase und mittels *Single-Point*-Rechnung bei Solvation durch THF berechnet (C-PCM).^[63]

in **E** den freien Alkohol und den zu Komplex **94** analogen dehydrogenierten Modell-Rutheniumkomplex, der durch Wasserstoffaufnahme wieder in den aktiven Katalysator überführt werden kann. Der Gesamtprozess ist mit $\Delta E = -0.2$ kJ/mol fast energieneutral.

Abb. 3.34 (S. 37) zeigt den berechneten Reaktionspfad für die Hydrierung von Methanimin als Modellimin durch das gleiche vereinfachte Modell des Katalysators **95**, welches auch für die Berechnung des Mechanismus der Carbonylhydrierung verwendet wurde. Ähnlich wie bei der Carbonylhydrierung bildet sich aus den beiden in **A** gezeigten separierten Molekülen zunächst ein stabilisierter Substratkomplex **B** aus. In diesem liegt eine Wasserstoffbrücke ($d_{\text{NHO}} = 2.74$ Å, $\angle_{\text{NHO}} = 171^\circ$) zwischen dem Iminstickstoffatom und dem Hydroxylproton des Cyclopentadienonliganden des Rutheniumkomplexes vor. Im folgenden Übergangszustand **C** werden beide Wasserstoffatome in einem konzertierten Prozess auf das Imin übertragen.

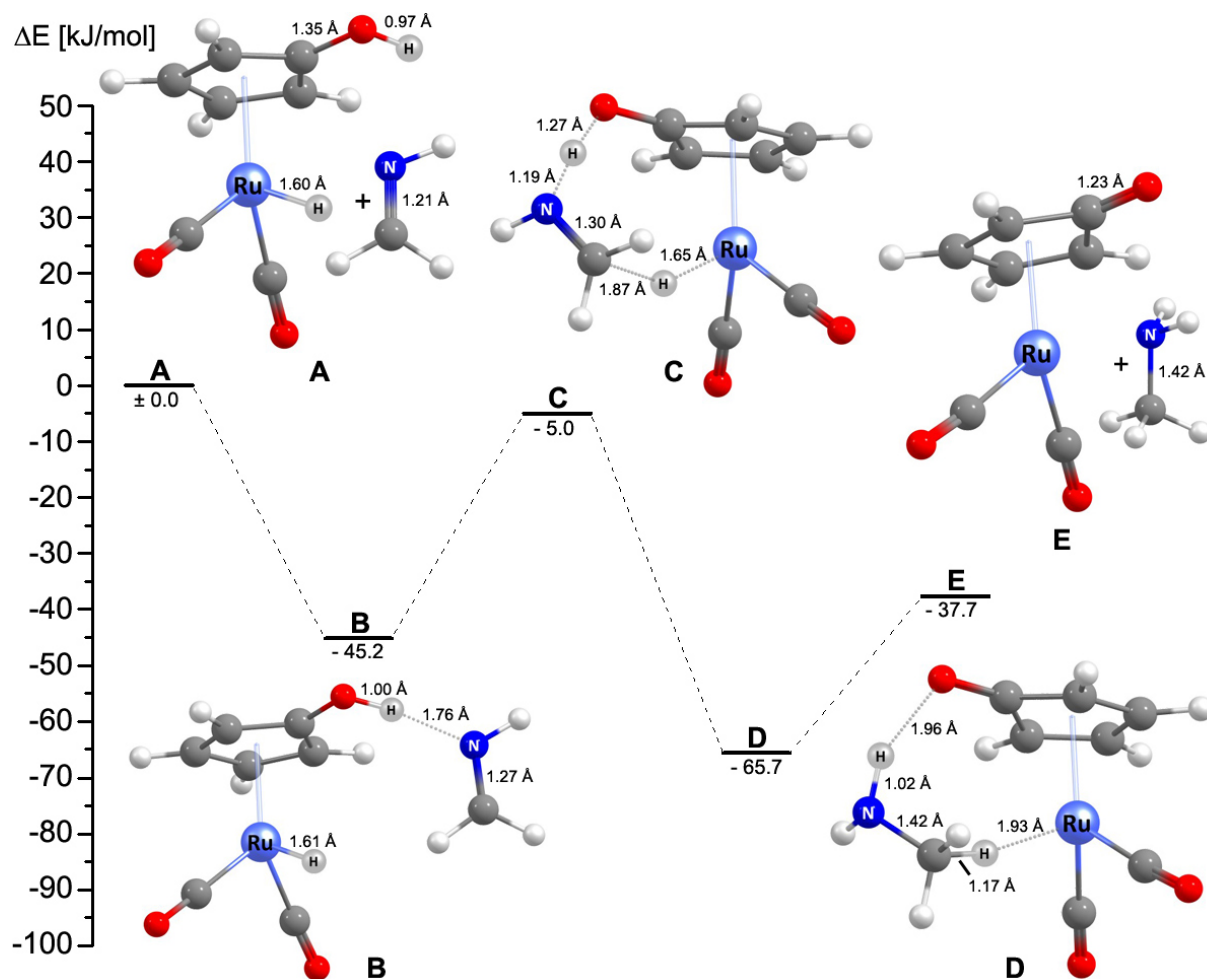


Abb. 3.34 Von *Comas-Vives*, *Ujaque* und *Lledós* berechneter symmetrischer Outer-Sphere-Mechanismus der Hydrierung von Methanimin als Modellimin durch ein vereinfachtes Modell der aktiven Form des *Shvo*-Katalysators **95**. Es wurde das B3LYP Funktional mit verschiedenen Basissätzen für einzelne Atome verwendet: Ph-H: 6-31G; C, O, N, andere H: 6-31G(d,p); Ru: LANL2DZ Pseudopotential mit zugehörigem Basissatz. Optimiert in der Gasphase und mittels *Single-Point*-Rechnung bei Solvation durch THF berechnet (C-PCM).^[64]

Dieser Vorgang verläuft mit Methanimin als Modellimin konzertiert und weitgehend symmetrisch. Es bildet sich der Produktkomplex **D** aus, der erneut das absolute energetische Minimum des berechneten Reaktionspfades darstellt. Abspaltung des Amins liefert in **E** die beiden getrennten Moleküle. Der freigesetzte dehydrogenierte Rutheniumkomplex kann nach Wasserstoffaufnahme erneut in den Katalysezyklus eintreten und ein weiteres Substratmolekül hydrieren. Der Gesamtprozess ist exotherm mit $\Delta E = -37.7$ kJ/mol.

Weiterhin wurde von *Comas-Vives*, *Ujaque* und *Lledós* der Übergangszustand für die Hydrierung von *N*-Methyl-2-propanimin mit dem realen Katalysator in THF als Lösemittel berechnet. *N*-Methyl-2-propanimin ist im Gegensatz zu dem zuvor verwendeten Methanimin ein elektronenreiches Imin. Der für *N*-Methyl-2-propanimin berechnete Übergangszustand stellt immer noch eine konzertierte Wasserstoffübertragung vom Katalysator auf das Imin dar,

doch ist dieser Vorgang nun nicht mehr synchron, sondern asynchron. Das Hydroxylproton befindet sich in einem weiter fortgeschrittenen Zustand als das Hydrid. *Comas-Vives*, *Ujaque* und *Lledós* führen dies auf die durch die elektronenschiebenden Methylgruppen im *N*-Methyl-2-propanimin erhöhte Basizität am Iminstickstoffatom zurück. Weiterhin halten die Autoren das Vorliegen eines schrittweisen Wasserstofftransfers für elektronenreiche Imine für möglich. Die drei berechneten Übergangszustände für die Wasserstofftransfers auf Formaldehyd, Methanimin und *N*-Methyl-2-propanimin sind vergleichend in Abb. 3.35 dargestellt.

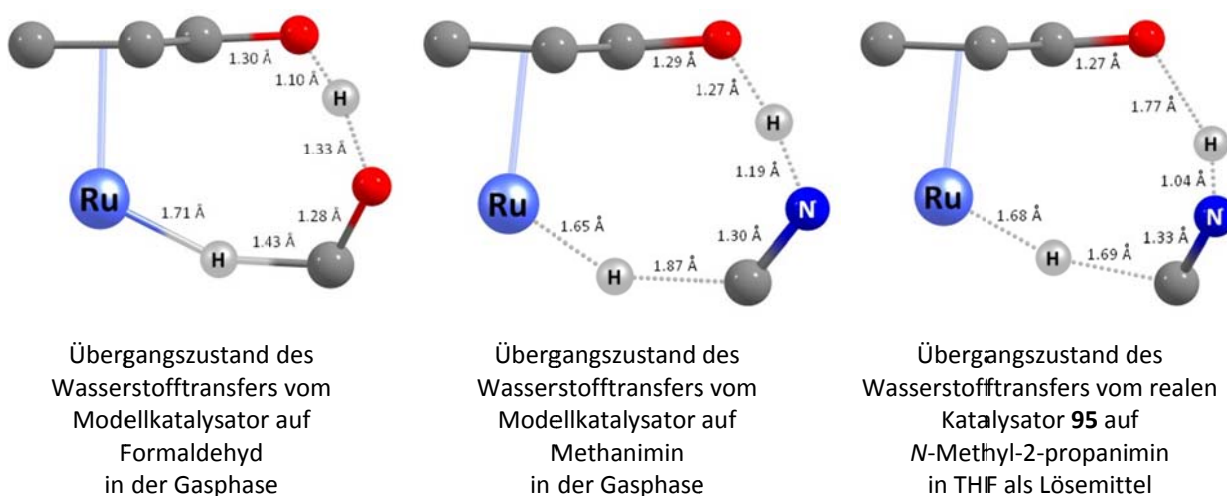


Abb. 3.35 Drei von *Comas-Vives*, *Ujaque* und *Lledós* berechnete Übergangszustände für die Übertragung von Wasserstoff auf Formaldehyd (links), Methanimin (mitte) und *N*-Methyl-2-propanimin (rechts). Nur relevante Atome sind gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben. Es wurde das B3LYP-Hybridfunktional mit verschiedenen Basissätzen für einzelne Atome verwendet: Ph-H: 6-31G; C, O, N, andere H: 6-31G(d,p); Ru: LANL2DZ Pseudopotential mit zugehörigem Basissatz.^[63-64]

3.5.2 DFT-Studie des Reaktionsmechanismus bifunktionaler Cyclopentadienon-eisenkomplexe

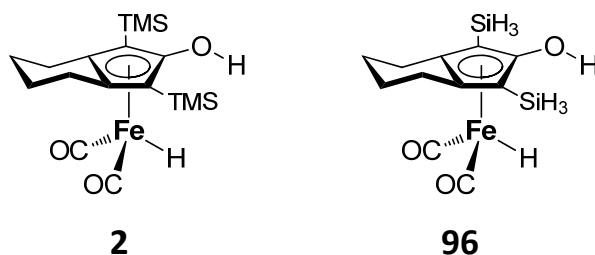


Abb. 3.36 Der von Casey als Katalysator eingesetzte Eisenkomplex **2** und das strukturell vereinfachte Modell **96** desselben,^[1] anhand dessen Chen et al. computerchemische Studien durchführten.^[65]

Die erste computerchemische Studie des Reaktionsmechanismus von bifunktionalen Cyclopentadienoneisenkomplexen wurde im Jahre 2010 von Chen et al. publiziert.^[65] In dieser Studie des strukturell vereinfachten Modells **96** von Katalysator **2** (Abb. 3.36), in dem die Trimethylsilylgruppen des Cyclopentadienonliganden durch SiH₃-Gruppen ersetzt sind, wurde die Aktivierung von Wasserstoff und der Mechanismus der Wasserstoffübertragung auf Carbo-nylverbindungen untersucht.

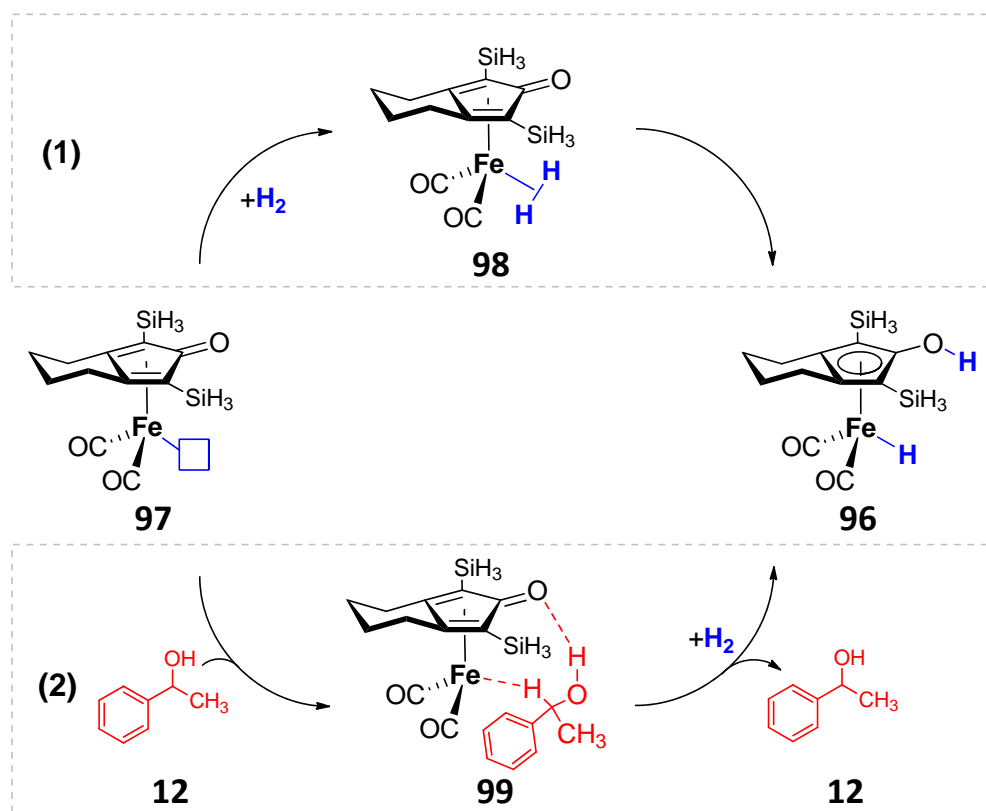


Abb. 3.37 Die beiden von Chen et al. berechneten Reaktionspfade für die Wasserstoffaufnahme von Komplex **97**. Der blaue Kasten in der gezeigten Struktur **97** stellt eine freie Koordinationsstelle dar.^[65]

Die Rechnungen wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des B3LYP-Funktionals und des Basissatzes 6-31g(d,p) für alle Atome ausser für Eisenatome, sowie dem LANL2DZ-Basissatz zur Beschreibung der Eisenatome, durchgeführt. Die von *Chen et al.* präsentierten Energien sind als elektronische Energien angegeben und es findet sich kein Hinweis darauf, dass den intrinsischen Reaktionskoordinaten lokalisierter Übergangszustände gefolgt wurde, um deren Relevanz zu verifizieren.

Chen et al. berechneten zwei mögliche Reaktionspfade für die Wasserstoffaufnahme des dehydrogenierten Eisenkomplexes **97** (Abb. 3.37, S. 39): Der erste berechnete Reaktionspfad (Abb. 3.38) verläuft über einen nicht-klassischen Diwasserstoffkomplex **98**, während der zweite berechnete Reaktionspfad (Abb. 3.39, S. 41) die Bildung eines Metall-Alkohol-Komplexes **99** beinhaltet, von dem anschließend ein Wasserstoffmolekül gespalten wird.

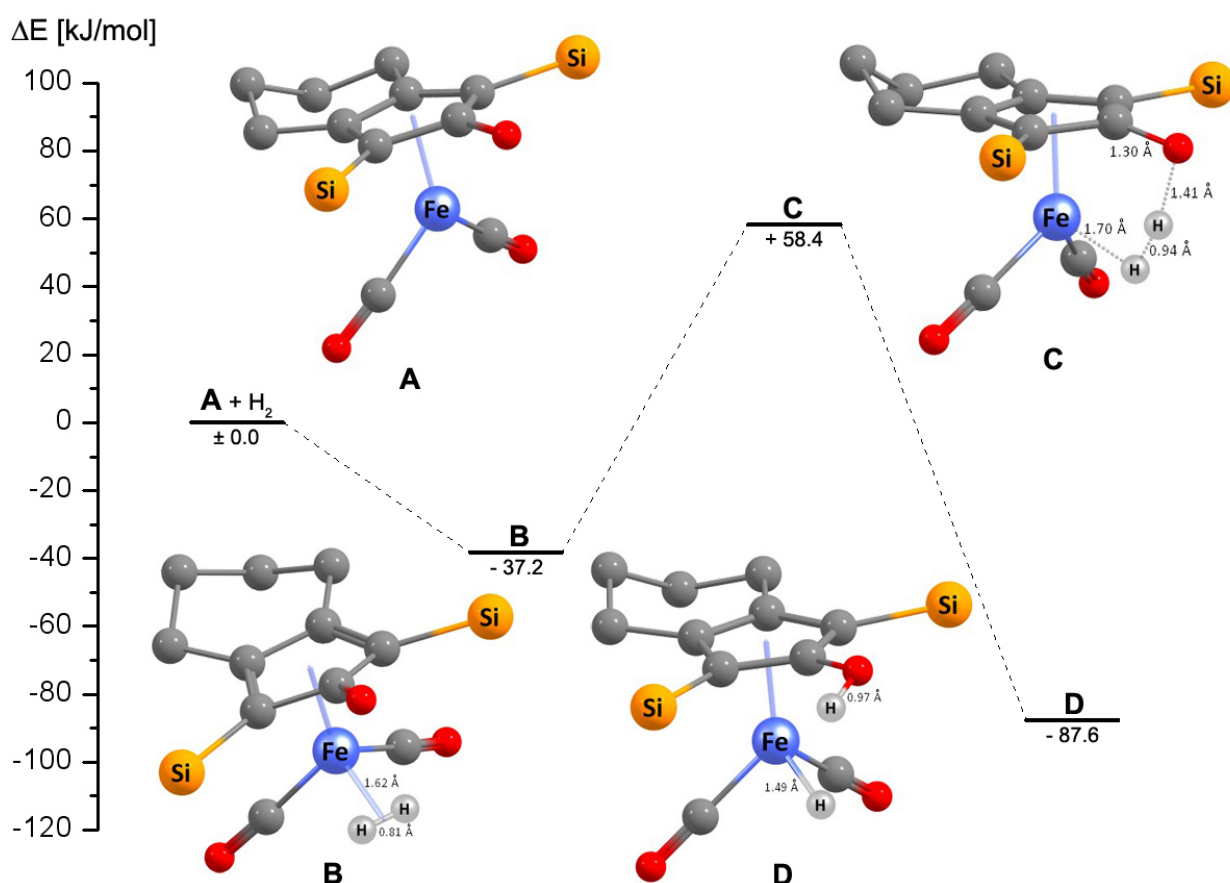


Abb. 3.38 Von *Chen* berechneter erster Reaktionspfad: Wasserstoffaufnahme unter Bildung eines nicht-klassischen Diwasserstoffkomplexes.^[65] Es wurde das B3LYP Funktional mit verschiedenen Basissätzen für einzelne Atome verwendet C, O, Si, H: 6-31G(d,p); Ru: LANL2DZ Pseudopotential mit zugehörigem Basissatz. Angegeben sind die elektronischen Energien unter Berücksichtigung der Nullpunkt vibrationsenergien. Irrelevante Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Nach dem von *Chen* berechneten Reaktionspfad **A** (Abb. 3.38, S. 40) bildet sich aus den Molekülen **A** und H_2 der um 37.2 kJ/mol stabilisierte nicht-klassische Diwasserstoffkomplex **B** aus. Von diesem ausgehend wird in dem um 96.6 kJ/mol energetisch höherliegenden Übergangszustand **C** das Wasserstoffmolekül gespalten. Hierbei bildet sich der mit Wasserstoff „beladene“ Katalysator **D**.

Der alternative berechnete Reaktionspfad (2) (Abb. 3.39) senkt die benötigte Aktivierungsenergie durch Bildung des Alkoholkomplexes **A** herab, welcher den Rechnungen zufolge ein Wasserstoffmolekül anlagern kann (**B**). Über den Übergangszustand **C**, der eine um 7.5 kJ/mol höhere Energie als Komplex **B** hat, wird das Wasserstoffmolekül zwischen dem Alkoholsauerstoffatom und dem Eisenatom gespalten. Gleichzeitig wird das ursprüngliche Hydroxylproton vom Alkohol auf das Carbonylsauerstoffatom des Cyclopentadienonliganden

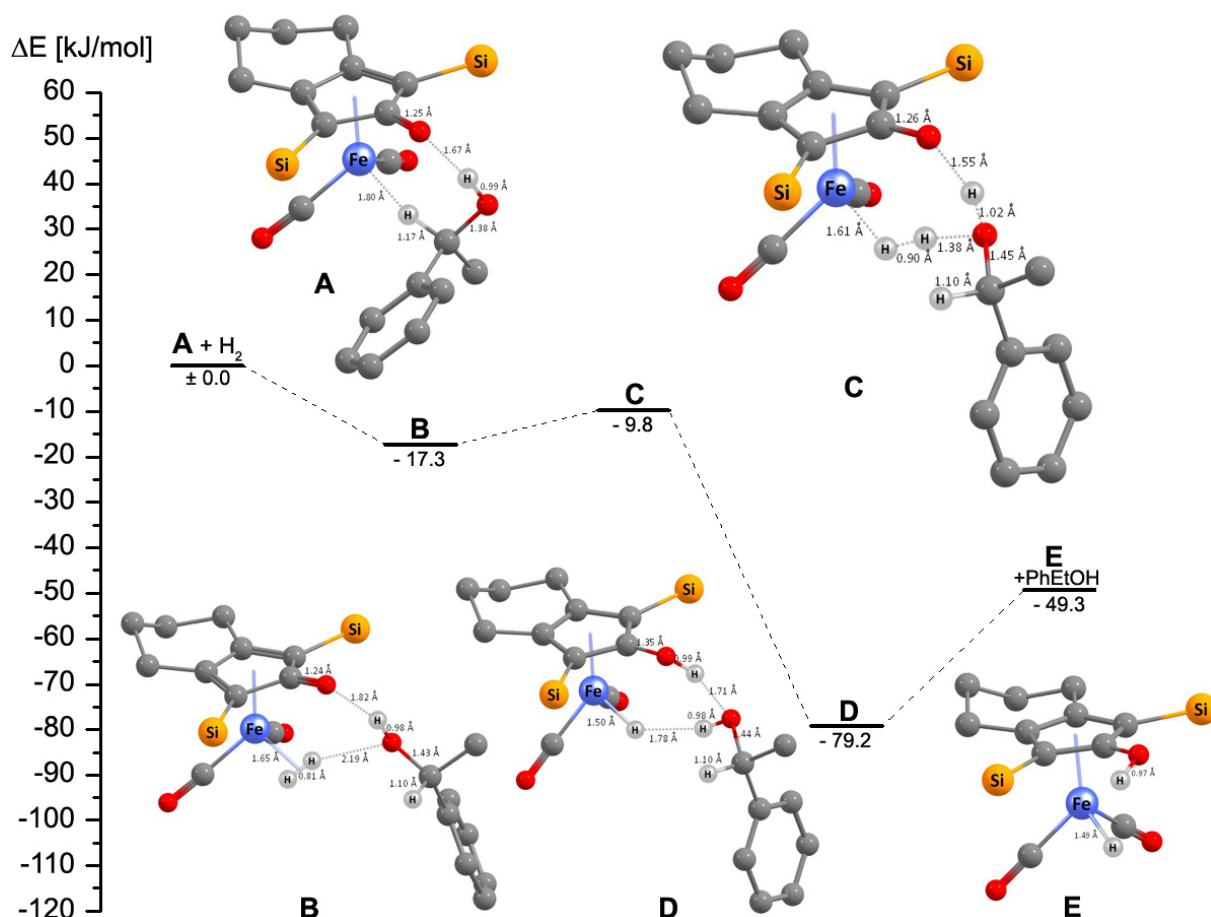


Abb. 3.39 Von *Chen* berechneter zweiter Reaktionspfad: Wasserstoffaufnahme unter Beteiligung eines Eisendicarbonyl-1-Phenylethanolkomplexes **B**.^[65] Es wurde das B3LYP Funktional mit verschiedenen Basissätzen für einzelne Atome verwendet C, O, Si, H: 6-31G(d,p); Ru: LANL2DZ Pseudopotential mit zugehörigem Basissatz. Angegeben sind die elektronischen Energien unter Berücksichtigung der Nullpunktsvibrationsenergien. Irrelevante Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

übertragen. Es bildet sich der (relativ zu Struktur **C**) energetisch um 69.4 kJ/mol günstigere Komplex **D** zwischen dem mit Wasserstoff „beladenen“ Katalysator und dem Alkohol aus.

Der von *Chen* berechnete Mechanismus der Hydrierung von Acetophenon ist in Abb. 3.40 gezeigt. Im ersten Schritt bildet sich aus dem freien Katalysator **A** und einem Substratmolekül der Katalysator-Substratkomplex **B**, in dem das Acetophenon eine Wasserstoffbrücke ($d_{\text{OHO}} = 2.72 \text{ \AA}$, $\angle_{\text{OHO}} = 173^\circ$) zum Hydroxylproton des Katalysators ausbildet. Im Übergangszustand **C** werden gleichzeitig die beiden Wasserstoffatome in einem symmetrischen Prozess vom Katalysator auf das Keton übertragen. Es resultiert Struktur **D**, die ein Addukt zwischen dem gebildeten Alkohol 1-Phenylethanol und dem dehydrogenierten Katalysator ist. Die Dissoziation der beiden Moleküle erfordert 38.4 kJ/mol an Energie. Der Gesamtprozess, ausgehend von **A** bis zur Freisetzung des Alkohols in **E**, ist demzufolge mit einer Energiedifferenz von

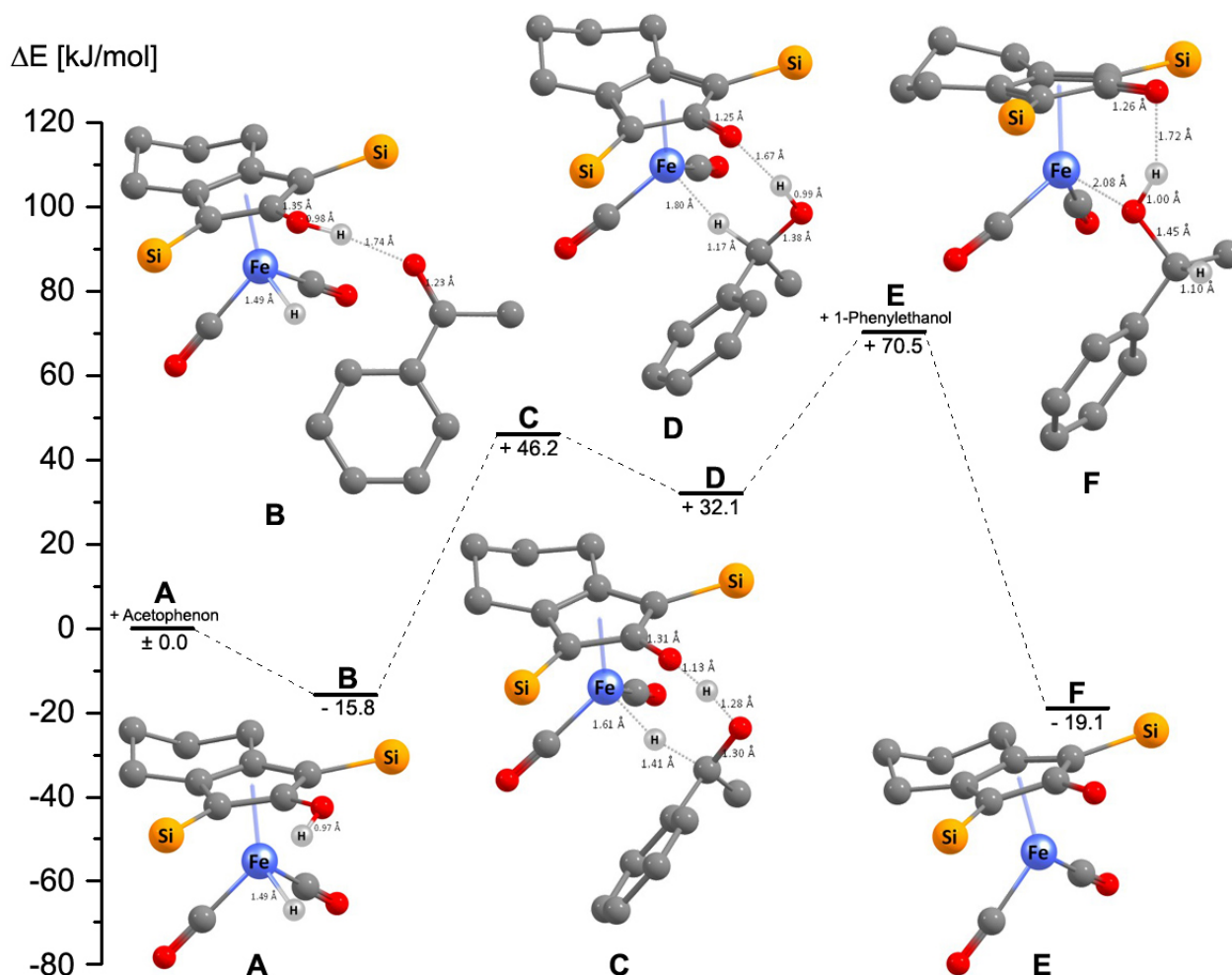


Abb. 3.40 Von *Chen* berechneter Reaktionspfad für die Hydrierung von Acetophenon.^[65] Es wurde das B3LYP-Funktional mit verschiedenen Potentialen für die einzelnen Atome verwendet (C, O, Si, H: 6-31G(d,p); Ru: LANL2DZ-Pseudopotential mit zugehörigem Basissatz). Angegeben sind die elektronischen Energien unter Berücksichtigung der Nullpunktenergien. Irrelevante Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

$\Delta E = 70.5 \text{ kJ/mol}$ exotherm. *Chen et al.* berechneten weiterhin die Struktur des Addukt-komplexes **F** zwischen dem Alkohol und dem dehydrogenierten Eisenkomplex, in dem der Alkohol mit seinem Hydroxylsauerstoffatom an das Eisenatom koordiniert und das Hydroxylproton eine Wasserstoffbrücke zum Sauerstoffatom des Cyclopentadienonliganden ausbildet ($d_{\text{OHO}} = 2.61 \text{ \AA}$, $\angle_{\text{OHO}} = 147^\circ$).

4. Zielsetzung und Konzeption

4.1 Ein eisenbasierter Hydrierkatalysator als Modell der Hmd-Hydrogenase

Die Etablierung eines energie- und kosteneffizienten großtechnischen Zugangs zu Wasserstoff ist ein wichtiger Schritt, um Unabhängigkeit von begrenzten fossilen und nuklearen Energieträgern zu erlangen, und somit zur Lösung globaler Energieversorgungsprobleme.

Diese Arbeit soll im Rahmen des H₂-Forschungsprojektes des *Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF 03SF0355F; Verbundprojekt Bio-H₂)* einen Beitrag zur Entwicklung einer sogenannten H₂-Designzelle zur photochemischen Gewinnung von molekularem Wasserstoff aus Wasser leisten. Hierzu soll das Verständnis der molekularen Vorgänge bei der Wasserstoffaktivierung durch die Enzymklasse der Hydrogenasen, insbesondere der einkernigen nickel-freien Hmd-Hydrogenasen **4** (Abb. 4.1), erweitert werden (vgl. Abschnitt 3.1.1).

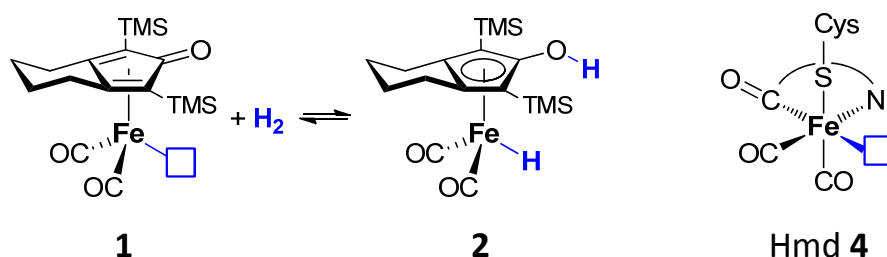


Abb. 4.1 Der Eisenhydridkomplex **2**, welcher aus dem koordinativ ungesättigten Eisenkomplex **1** durch dissoziative Aufnahme eines H₂-Moleküls gebildet wird, und das aktive Zentrum der Hmd-Hydrogenasen **4**. Die blauen Kästen stellen freie Koordinationsstellen dar.

Die literaturbekannte Eisenhydridverbindung **2**^[48] wurde als Ausgangspunkt der Studien gewählt (Abb. 4.1). Sie weist strukturelle Ähnlichkeiten zur Hmd-Hydrogenase **4** auf und vermag Carbonylfunktionen und Iminfunktionen katalytisch zu hydrieren, wie *Casey* und *Guan* im Jahr 2007 zeigten.^[1] Die katalytisch aktive bifunktional reagierende Spezies **2** wird im Katalysezyklus durch dissoziative Aufnahme eines H₂-Moleküls aus der koordinativ ungesättigten Eisenverbindung **1** gebildet (Abb. 4.1; vgl. Abschnitt 3.3).

In Abb. 4.2 (S. 45) ist der Eisenhydridkatalysator **2** gemäß seiner literaturbekannten Synthese^[46, 48, 66] retrosynthetisch zerlegt. Der Katalysator **2** wird darin auf den Eisentricarbonylkomplex **5** zurückgeführt, welcher wiederum aus dem Diin **59** und Eisenpentacarbonyl **57** erhalten wird. Die letztgenannte Reaktion ist eine eisenkatalysierte [2+2+1]-Cycloaddition, und die Überführung des Eisentricarbonylkomplexes **5** in den Eisenhydridkomplex **2** ist als *Hieber-Reaktion*^[67] bekannt.

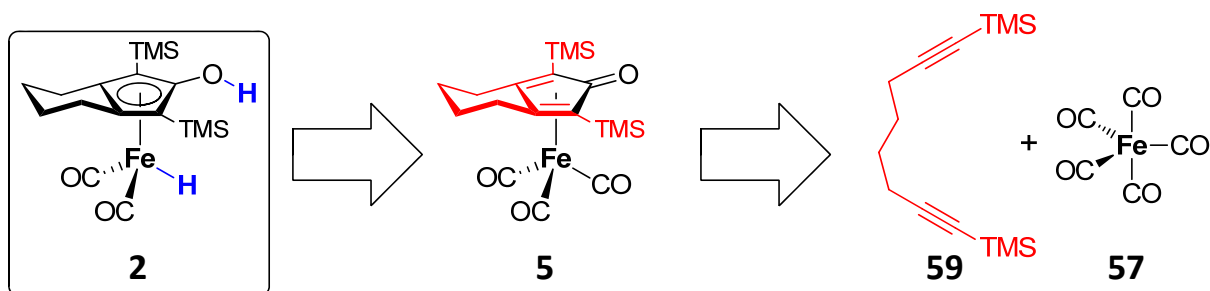


Abb. 4.2 Retrosynthetische Zerlegung des Eisenhydridkatalysators **2**.

4.2 Strukturelle Modifikationen und Prozessoptimierung

Da sich die Isolierung und Lagerung des zersetzungsanfälligen Eisenhydridkatalysators **2** als problematisch herausstellen sollten, wurde die Entwicklung eines stabileren Katalysatorderivates durch strukturelle Modifizierung des Cyclopentadienylliganden beabsichtigt. Als Katalysatorderivate wurden die in Abb. 4.3 analog zu Katalysator **2** retrosynthetisch zerlegten Verbindungen **10**, **102**, **103** und **104** anvisiert. In diesen Zielstrukturen sollten die in blauer Farbe hervorgehobenen Strukturmerkmale variiert werden, um Cyclopentadienylliganden mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften zu erhalten.

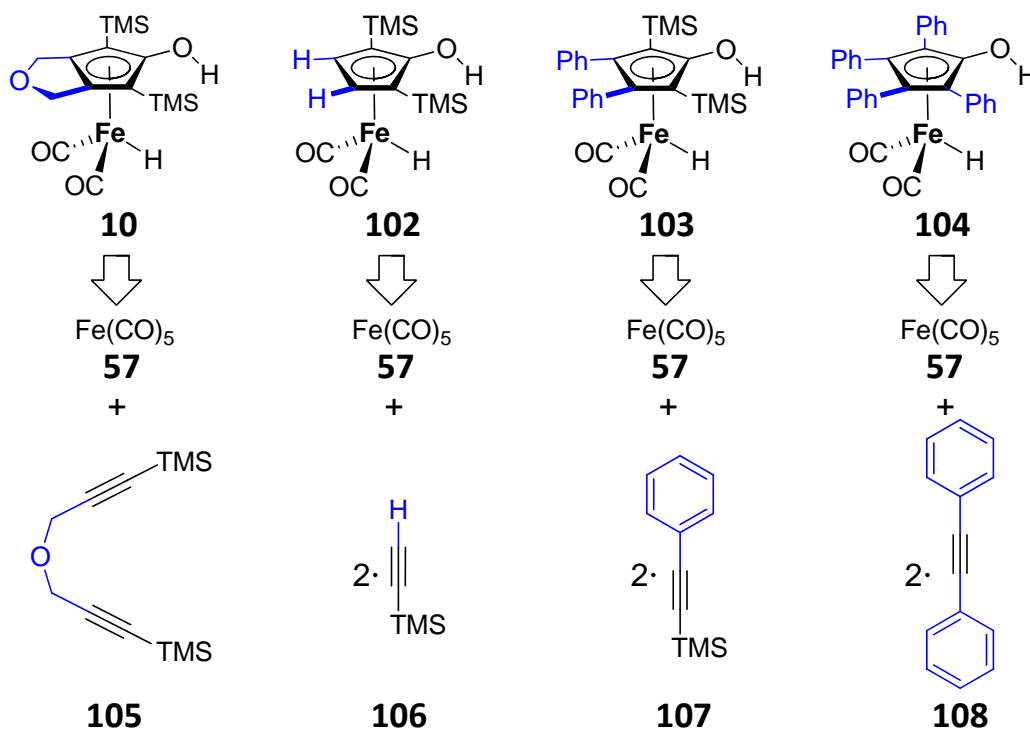


Abb. 4.3 Anvisierte Katalysatorderivate **10**, **102**, **103** und **104** mit strukturell modifizierten Cyclopentadienylliganden (Im Vergleich zu Katalysator **2** modifizierte Strukturelemente sind in blauer Farbe hervorgehoben).

Anstatt die isolierten Katalysatoren selbst einzusetzen, wurde außerdem erwogen, diese *in situ* aus stabilen Vorstufen zu generieren – beispielsweise durch die in Abb. 4.4 in retrosynthetischer Darstellung gezeigte Zurückführung des Katalysators **2** auf den Eisentricarbonylkomplex **5**. Als Decarbonylierungsmethoden bieten sich Photolyse oder die Umsetzung mit einem Decarbonylierungsreagenz wie Trimethylamin-*N*-Oxid **101** an.

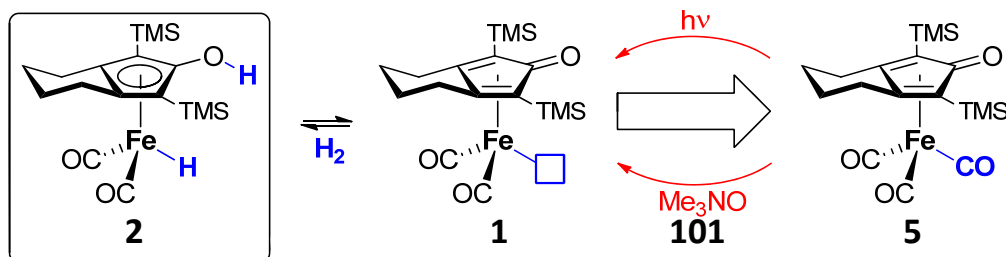


Abb. 4.4 Konzept der Generierung des aktiven Eisenhydridkatalysators **2** durch Decarbonylierung des Eisentricarbonylkomplexes **5**.

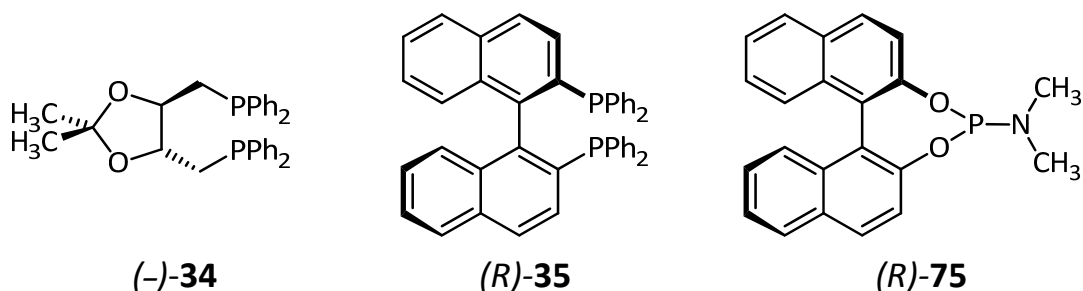
4.3 Praktische und theoretische mechanistische Untersuchungen

Das mechanistische Verständnis der am Katalysezyklus beteiligten Prozesse sollte durch praktische und theoretische Studien verbessert werden. Als Analysemethoden für praktische Untersuchungen waren die Kernresonanzspektroskopie und die Cyclovoltammographie vorgesehen. Im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes sollte außerdem am *Max Planck Institut für Bioanorganische Chemie* in *Mülheim an der Ruhr* die ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie zur Charakterisierung des Katalysators und weiterer am Katalysezyklus beteiligter Eisenkomplexe genutzt werden. Strukturelle Informationen sollten durch röntgendiffraktometrische Kristallstrukturanalysen gewonnen werden.

In den theoretischen Studien sollten die Mechanismen der Wasserstoffaufnahme und des Wasserstofftransfers auf Carbonylverbindungen und auf Imine durch quantenmechanische Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie untersucht werden. Ausgangspunkt für die rechnerischen Studien waren die in der Literatur verfügbaren Informationen über den postulierten Katalysezyklus.^[1]

Vorteile bei der Verwendung von Eisen sind seine praktisch unbegrenzte Verfügbarkeit, seine toxikologische Unbedenklichkeit und sein günstiger Preis. So betrugen die über die ersten drei Monate des Jahres 2011 gemittelten Preise je Feinunze (~31g) Metall 1796 US\$ für Platin, 795 US\$ für Palladium, 2437 US\$ für Rhodium, 947 US\$ für Iridium und 180 US\$ für Ruthenium, aber nur wenige Cent für die gleiche Menge Eisen.^[73]

Aus dieser Situation heraus sollte eine asymmetrische Prozessführung unter Verwendung bifunktionaler Eisenhydridkatalysatoren zur Hydrierung prochiraler Substrate mit möglichst hohen Enantiomerenüberschüssen entwickelt werden. Zu diesem Zweck sollten die bereits vorgestellten achiralen Eisenkatalysatoren chiral modifiziert werden. Es wurde sowohl die Verwendung chiral abgewandelter Cyclopentadienonliganden, als auch der Austausch eines Carbonylliganden am Eisenatom gegen einen chiralen Liganden erwogen. Als mögliche chirale Liganden für den Carbonylligandenaustausch wurden Phosphin- und Phosphoramiditliganden in Betracht gezogen – unter anderem die in Abb. 4.5 gezeigten Liganden (–)-**34**, (R)-**35** und (R)-**75**.



47

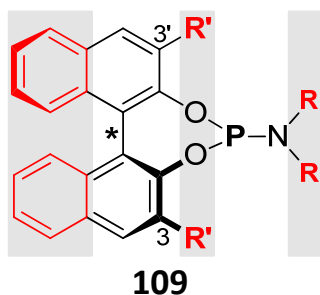


Abb. 4.6 Variable Strukturmerkmale in den Phosphoramiditliganden **109**.

Nachdem sich in ersten Komplexierungsversuchen die Gruppe der Phosphoramiditliganden **109** (Abb. 4.6; vgl. Abschnitt 3.4) als die vielversprechendste Ligandenklasse herausgestellt hatte, sollten verschiedene chirale Phosphoramiditeisenkatalysatoren unter Variation der Phosphoramiditstruktur **109** synthetisiert werden. Dies sollte die Relevanz unterschiedlicher Strukturmerkmale für die Aktivität und Selektivität der Katalysatoren zeigen und zur Optimierung dieser beiden Parameter beitragen. Die in den Phosphoramiditliganden **109** zu variierenden Strukturmerkmale sind in Abb. 4.6 farbig hervorgehoben. Die äußeren beiden Sechsringe des Binaphthylgrundgerüsts sollten zum einen als Aromaten (\rightarrow Binaphthyl), und zum anderen hydriert (\rightarrow Octahydrobinaphthyl) vorliegen. In 3- und in 3'-Position des Binaphthylsystems sollten Alkyl- und Arylreste verschiedener Größe eingeführt werden, und auch die Reste am Aminstickstoffatom sollten variiert werden.

Als Referenz-Hydrierreaktion wurde die in Abb. 4.7 gezeigte Hydrierung des prochiralen Acetophenons **11** zu (*R/S*)-1-Phenylethanol **12** ausgewählt.

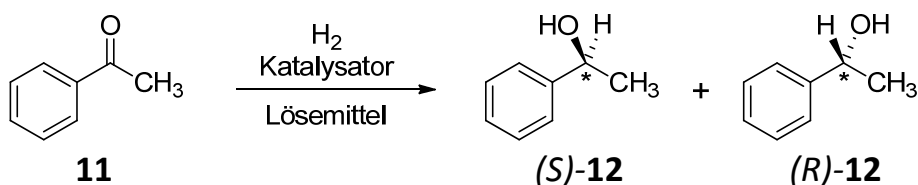


Abb. 4.7 Hydrierung von prochiralem Acetophenon **11** zu (*R/S*)-1-Phenylethanol **12**.

Eine Optimierung von Lösemittel, Wasserstoffdruck, Reaktionszeit und weiterer Reaktionsparameter sollte zur Erzielung bestmöglicher Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse führen.

5. Durchführung und Ergebnisse

5.1 Synthese von Eisentricarbonyl- und Eisenhydriddicarbonylkomplexen

Die beiden Eisentricarbonylkomplexe **5** und **6** wurden nach Versuchsvorschriften von *Knölker* in mehreren Schritten aus kommerziell erhältlichen Vorstufen hergestellt (Abb. 5.1 und Abb. 5.2).^[46-47, 66] Diese Tricarbonylkomplexe wurden nach der von *Knölker* beschriebenen Vorgehensweise^[48] durch Umsetzung mit Natronlauge und anschließende Protonierung mit Phosphorsäure in einer *Hieber*-Basenreaktion^[67] zu den katalytisch aktiven Eisenhydridkomplexen **2** und **10** umgesetzt. Während die Eisentricarbonylkomplexe **5** und **6** lagerfähig waren, erwiesen sich die Eisenhydridkomplexe **2** und **10** auch unter striktem Ausschluss von Sauerstoff und UV-Strahlung als zersetzungsempfindlich. Aus organischen Lösungen (Toluol, Dichlormethan, Chloroform, Benzol) der Eisenhydridkomplexe schied sich innerhalb weniger Stunden ein brauner Feststoff ab. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser Lösungen zeigten, dass die Komplexe **2** beziehungsweise **10** zwar noch die Hauptkomponenten darstellten, aber auch verschiedene (nicht näher charakterisierte) Zersetzungsprodukte gebildet worden waren. Zudem war eine Linienverbreiterung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum erkennbar. Komplex **10** erwies sich gegenüber Verbindung **2** als stabiler.

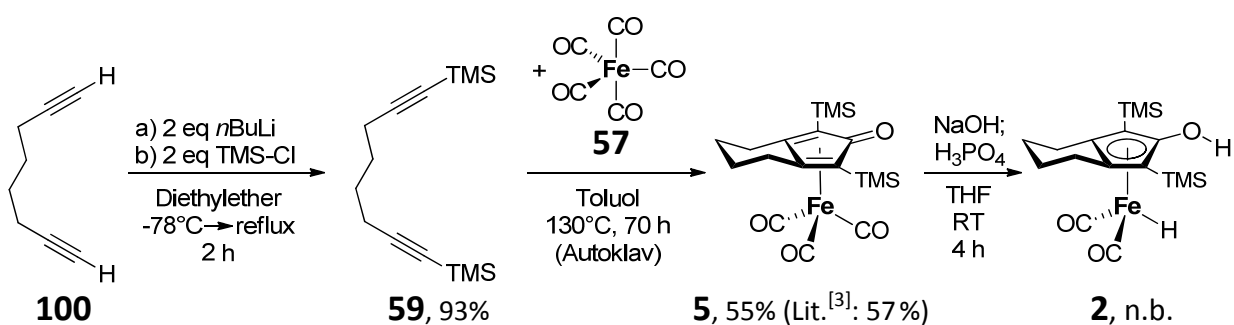


Abb. 5.1 Synthese des Eisenkatalysators **2**.

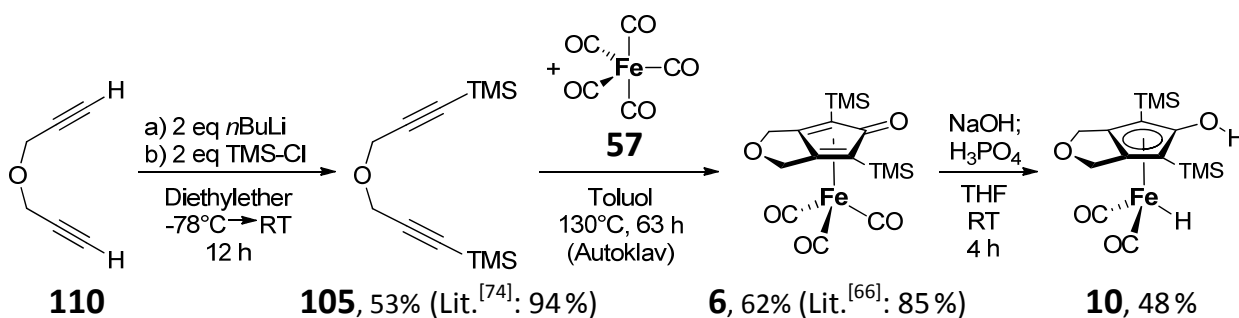


Abb. 5.2 Synthese des Eisenkatalysators **10**.

Von den Verbindungen **59** und **6** wurden für röntgendiffraktometrische Strukturanalysen geeignete Kristalle erhalten. In Abb. 5.3 und Abb. 5.4 sind deren röntgendiffraktometrisch bestimmte Strukturen im Kristall als ORTEP (*Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot*) abgebildet.

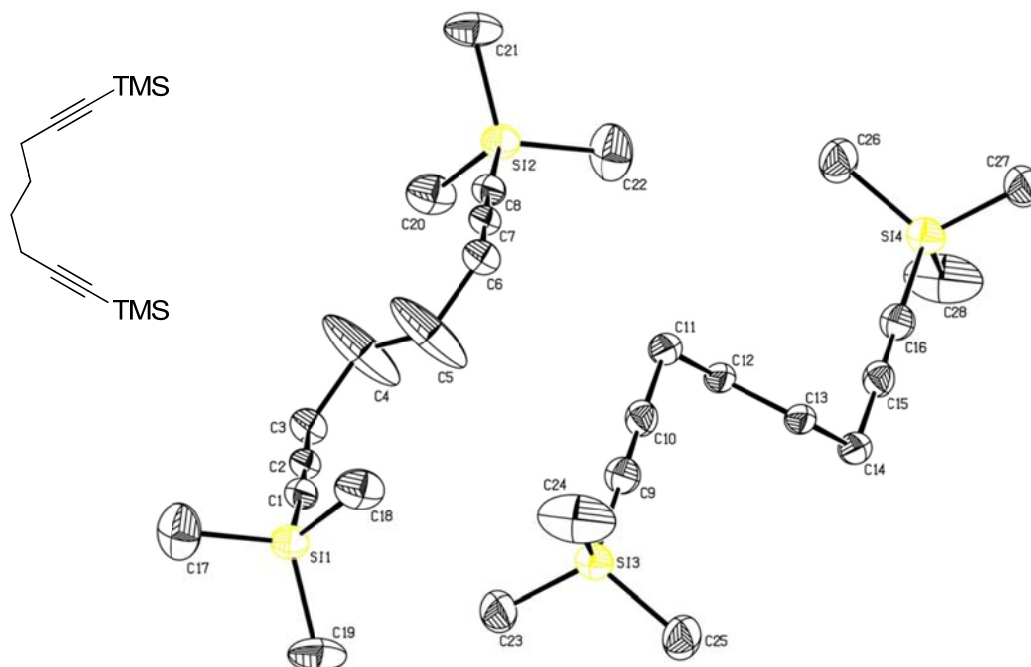


Abb. 5.3 ORTEP der röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur des Diins **59** im Kristall. In einer Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle in der gezeigten Anordnung. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt und die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

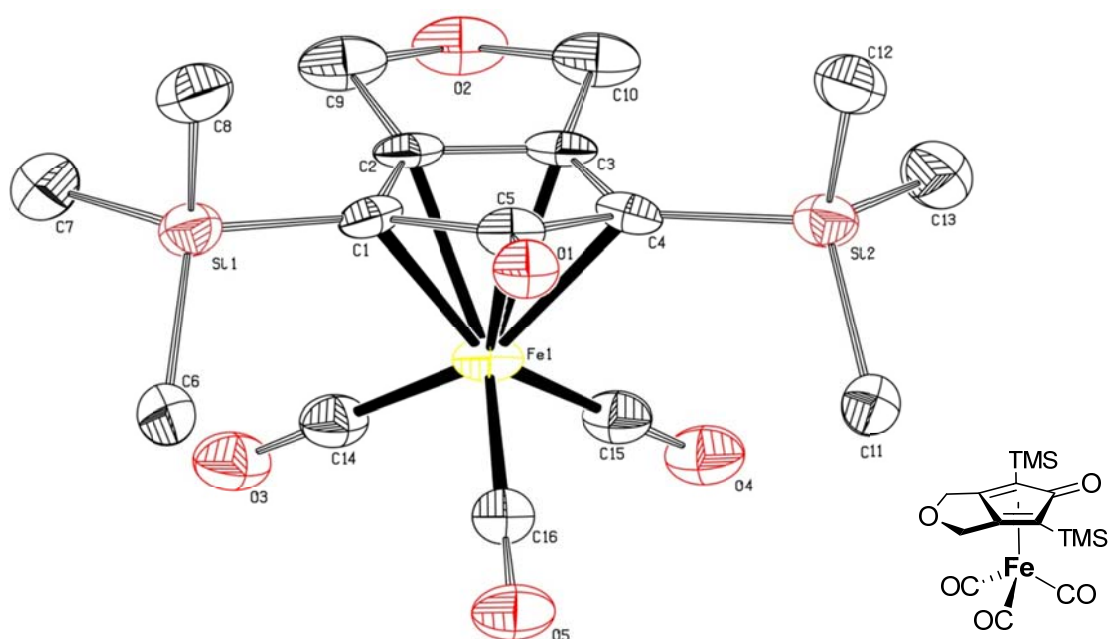


Abb. 5.4 ORTEP der röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur des Eisentricarbonylkomplexes **6** im Kristall. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt und die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

Durch Anwendung des gleichen Reaktionsprotokolles wie bei der Synthese der Komplexe **2** und **10** wurden drei weitere Eisentricarbonylkomplexe **7**, **111** und **8** hergestellt. Hierzu wurde von Trimethylsilylacetylen **106**, von 1-(Trimethylsilyl)-2-phenylacetylen **107** beziehungsweise von Diphenylacetylen **108** ausgegangen (Abb. 5.5, Abb. 5.6 und Abb. 5.7).

Von Komplex **111** ist in Abb. 5.8 (S. 52) und von Komplex **8** ist in Abb. 5.9 (S. 52) der ORTEP der röntgendiffraktometrisch bestimmten Kristallstrukturen abgebildet. Der Komplex **8** erwies sich im Gegensatz zu allen anderen hergestellten Eisentricarbonylkomplexen als zersetzungsempfindlich.

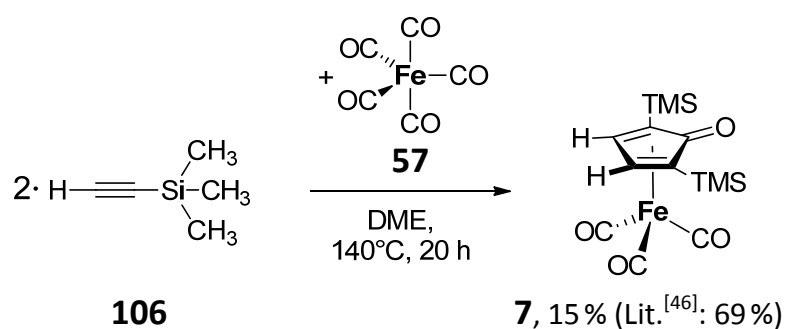


Abb. 5.5 Synthese des Eisenkomplexes **7**.

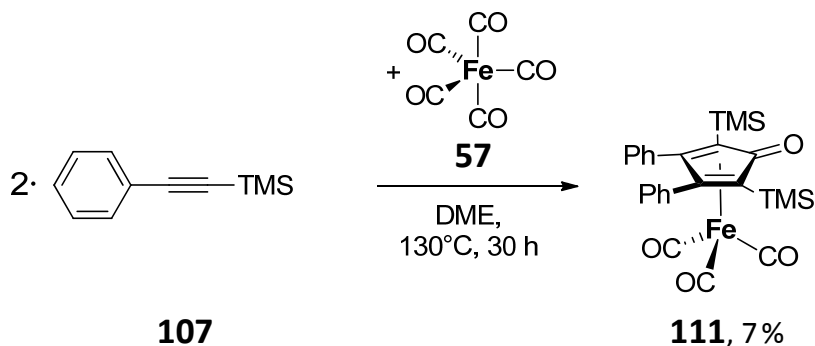


Abb. 5.6 Synthese des Eisenkomplexes **111**.

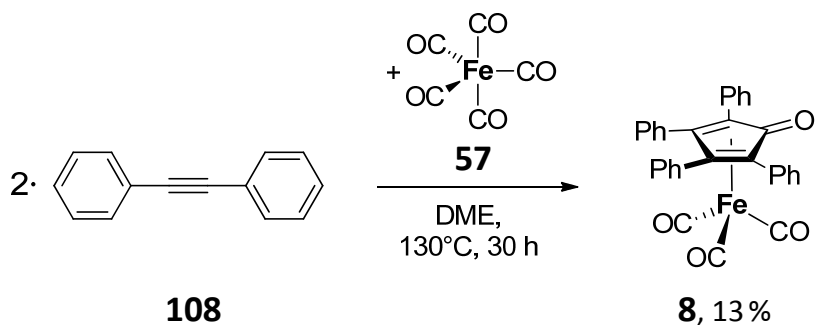


Abb. 5.7 Synthese des Eisenkomplexes **8**, der bisher nur auf anderem Wege hergestellt wurde.^[75]

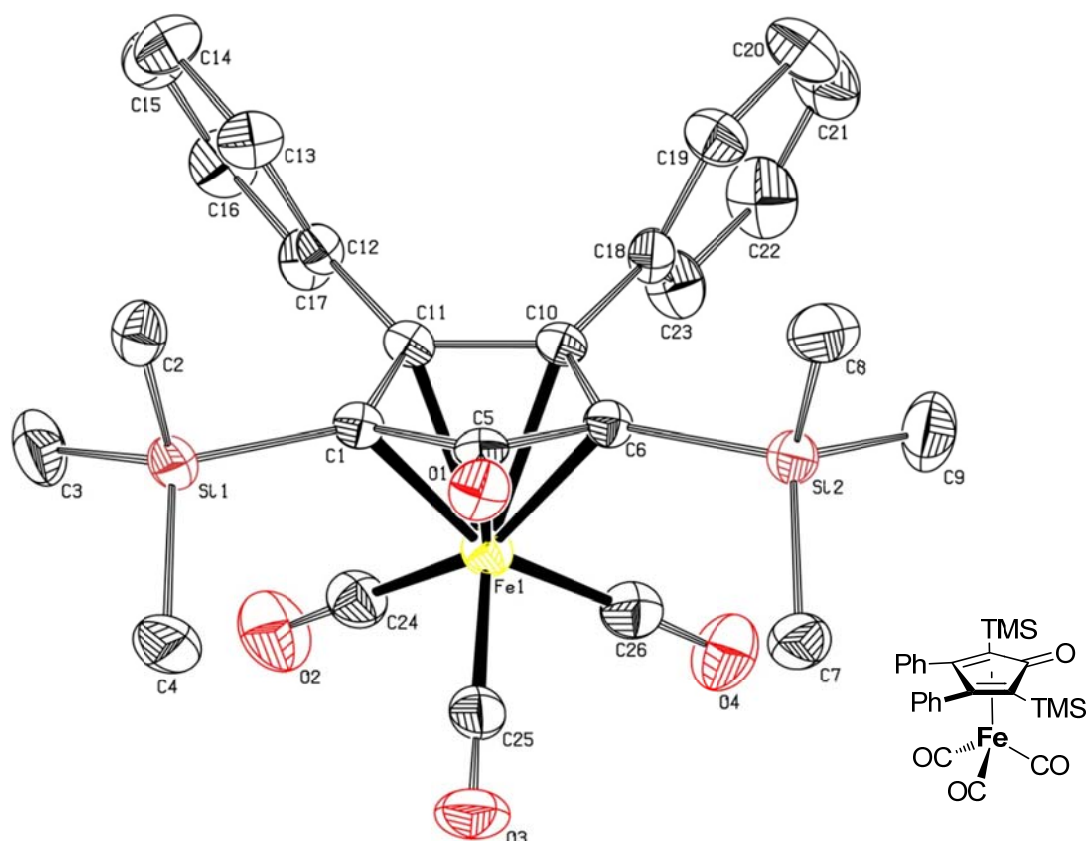


Abb. 5.8 ORTEP der röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur des Eisentricarbonylkomplexes **111** im Kristall. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt und die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

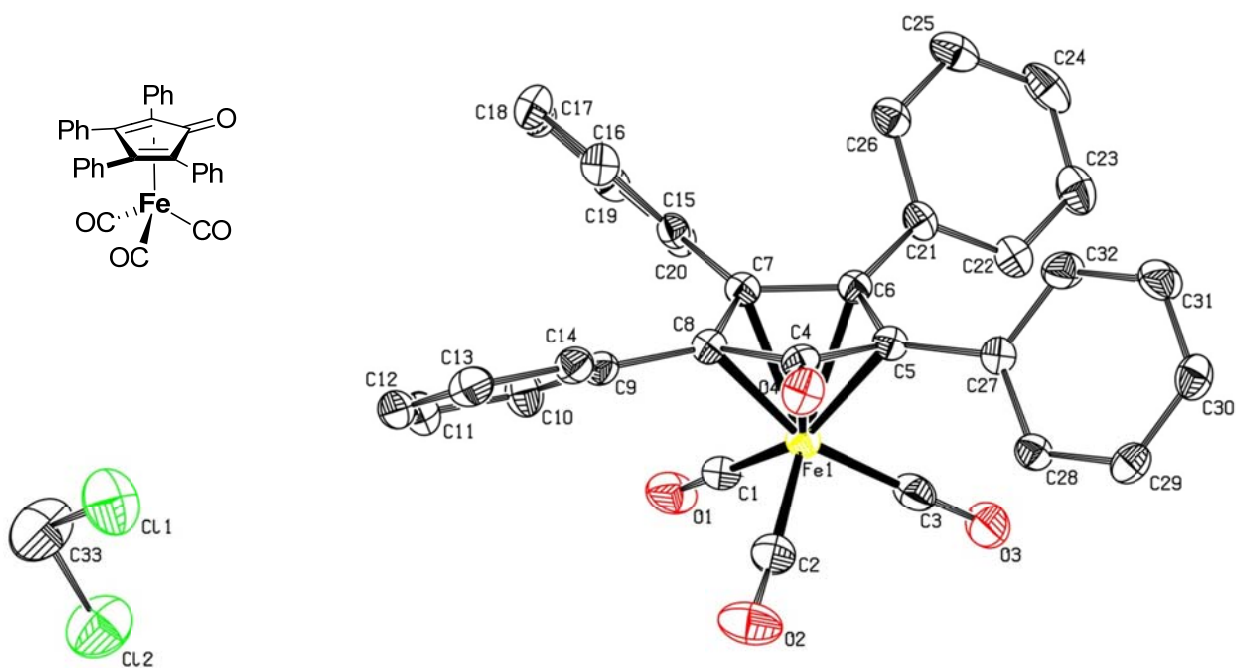


Abb. 5.9 ORTEP der röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur des Eisentricarbonylkomplexes **8** und eines im Kristallgitter eingelagerten Dichlormethanmoleküls im Kristall. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt und die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

5.2 Synthese chiraler Phosphoramiditliganden

Chirale Phosphoramiditliganden **79** wurden nach bzw. in Anlehnung an Literaturvorschriften ausgehend von enantiomerenrein erhältlichem (*R*)- bzw. (*S*)-BINOL (1,1'-Bi-2-naphthol) **81** hergestellt.^[76-77] Ein allgemeines Schema dieser Umwandlungen ist in Abb. 5.10 gezeigt.

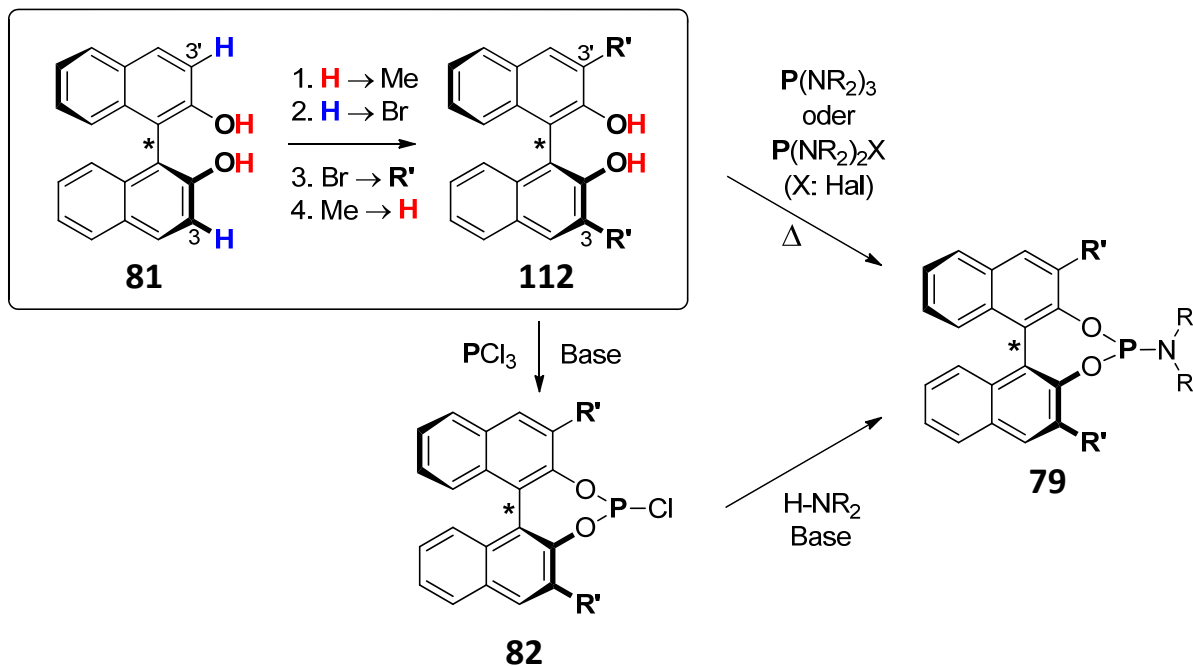


Abb. 5.10 Allgemeines Schema für die Synthese von chiralen, in 3,3'-Position disubstituierten Phosphoramiditliganden **79** ausgehend von BINOL **81** (hier beispielhaft für das (*S*)-Enantiomer gezeigt). (R' : H, Alkyl, Aryl; R : Alkyl)

Die Substituenten in 3,3'-Position des Binaphtholsystems wurden in vier Reaktionsschritten eingeführt (Abb. 5.10, **81** → **112**): 1. Schützung der beiden Hydroxyfunktionen durch Veretherung, 2. Substitution der Wasserstoffatome in 3- und 3'-Position durch Bromatome, 3. Substitution der so eingeführten Bromatome durch den gewünschten Rest R' durch Kreuzkupplung, 4. Entschützung der im ersten Schritt als Methylether geschützten Hydroxyfunktionen. Diese Reaktionen wurden von *Herrn Dr. Nicolas Leconte* durchgeführt. Die Umwandlung des resultierenden Diols **112** in das entsprechende Phosphoramidit **79** fand entweder durch direkte Reaktion mit dem entsprechenden Tris(dialkylamino)phosphin, oder (falls ein solches Phosphin nicht zugänglich war) durch vorherige Umwandlung in das Phosphinchlorid **82** durch Umsetzung mit Trichlorphosphin in Gegenwart von Base (Diese Reaktion wurde von *Frau Ong Mei Ching* durchgeführt) und die anschließende Umsetzung von **82** mit einem sekundären Amin in Gegenwart von Base statt. Die auf diese Weise hergestellten Phosphoramiditliganden sind in Abb. 5.11 (S. 54) und in Abb. 5.12 (S. 55) gezeigt.

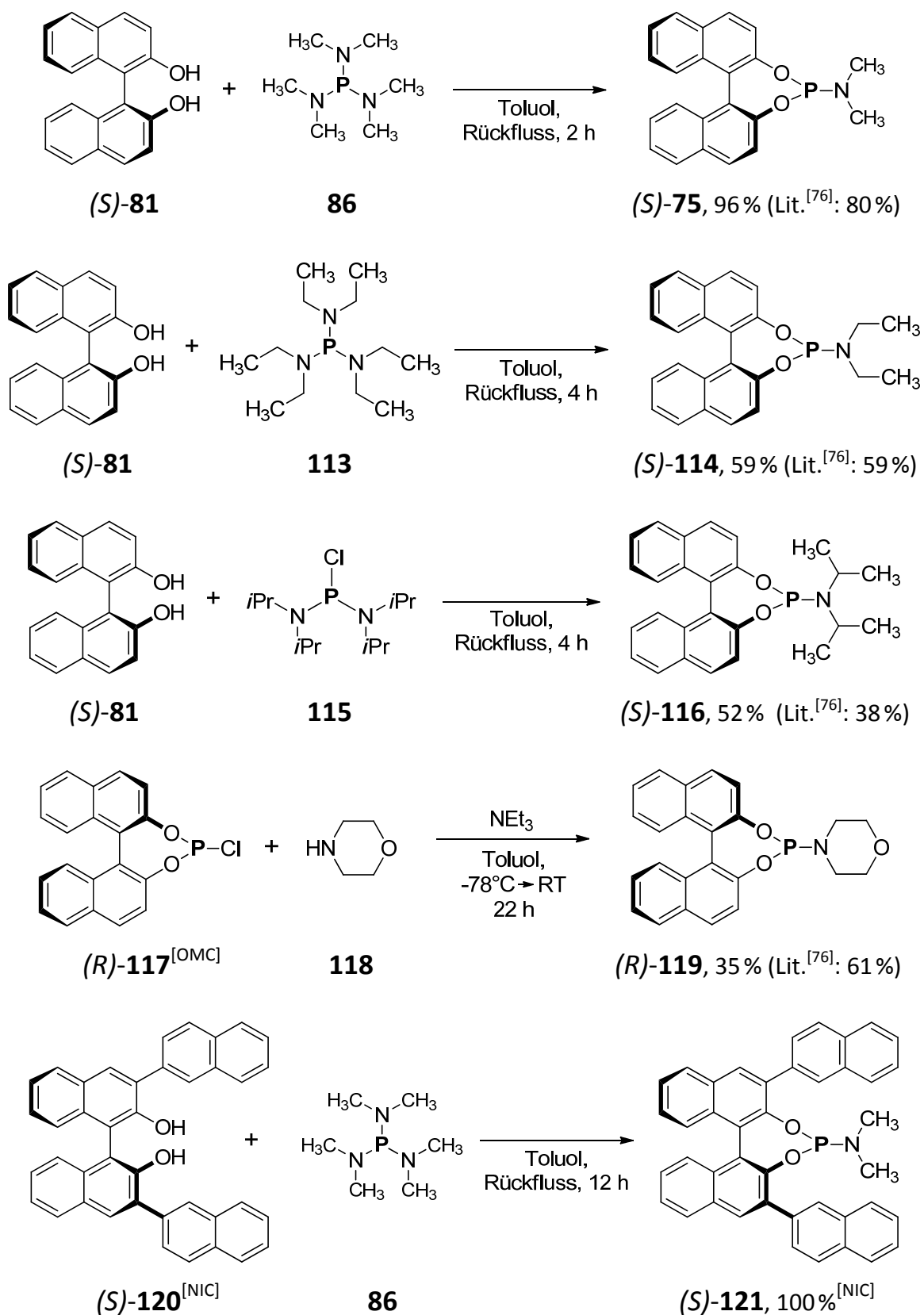


Abb. 5.11 Synthese der chiralen Phosphoramiditliganden $(S)\text{-75}$, $(S)\text{-114}$, $(S)\text{-116}$, $(R)\text{-119}$ und $(S)\text{-121}$. Für eine Erklärung der Indizes ^[NIC] und ^[OMC] siehe Abschnitt 9.1.

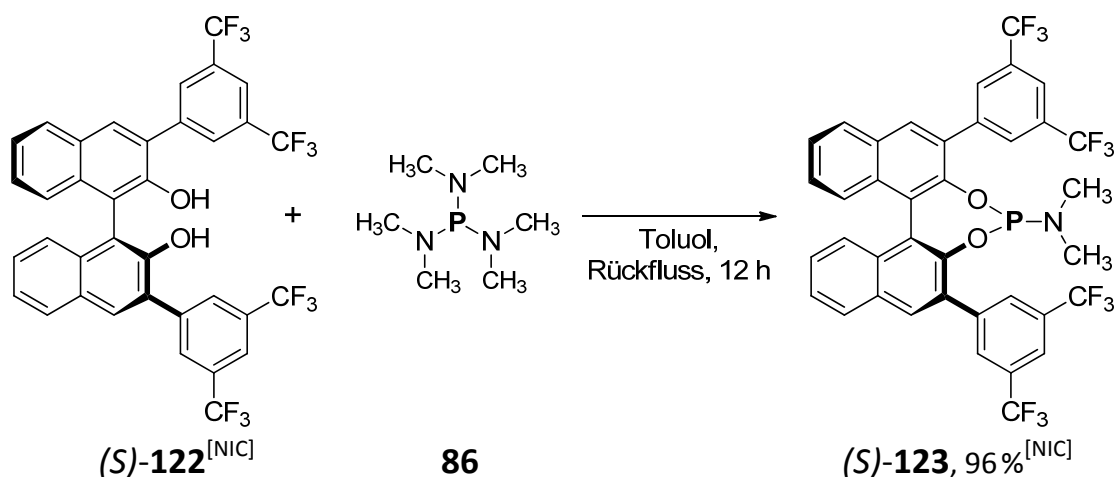


Abb. 5.12 Synthese des chiralen Phosphoramiditliganden $(S)\text{-123}$. Für eine Erklärung des Indexes $^{[\text{NIC}]}$ siehe Abschnitt 9.1.

Weiterhin wurde das in Abb. 5.13 gezeigte (bereits literaturbekannte) Phosphoramidit $(S)\text{-124}$ von Herrn Dr. Nicolas Leconte, und die vom Octahydro-BINOL abgeleiteten Phosphoramidite $(S)\text{-125}$ und $(S)\text{-126}$ von Frau Rosalba Bellini (Arbeitskreis von Prof. Dr. J. H. N. Reek, University of Groningen, Niederlande) im Rahmen von Kooperationen zur Verfügung gestellt.

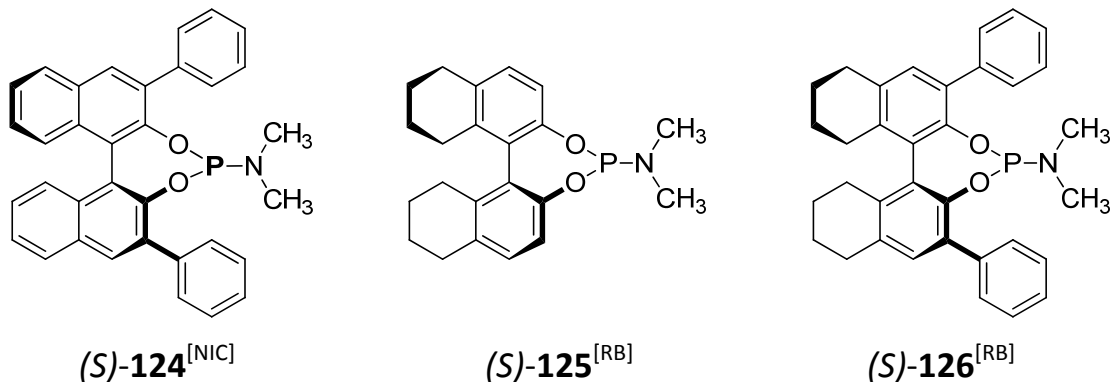


Abb. 5.13 Von Kooperationspartnern zur Verfügung gestellte chirale Phosphoramiditliganden $(S)\text{-124}$, $(S)\text{-125}$ und $(S)\text{-126}$. Für eine Erklärung der Indizes $^{[\text{NIC}]}$ und $^{[\text{RB}]}$ siehe Abschnitt 9.1.

Von dem Phosphoramiditliganden $(S)\text{-116}$ wurden für die röntgendiffraktometrische Strukturbestimmung geeignete Kristalle erhalten. Aus einer zur Kristallisation angesetzten Lösung von $(S)\text{-123}$ bildeten sich Kristalle des Phosphoramidats $(S)\text{-127}$ (Abb. 5.14, S. 56). Bilder der Kristallstrukturen sind als ORTEP in Abb. 5.15 (S. 56) und in Abb. 5.16 (S. 57) gezeigt.

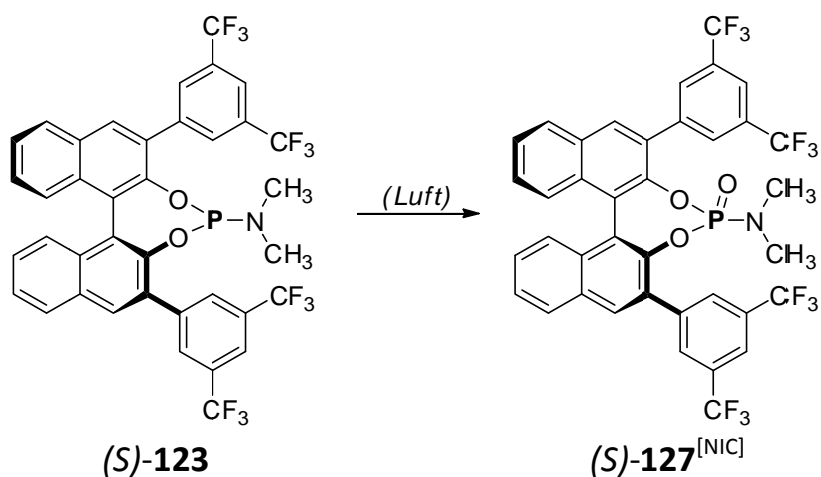


Abb. 5.14 Oxidation des zur Kristallisation angesetzt Liganden **(S)-123** zu **(S)-127**. Für eine Erklärung des Indexes ^[NIC] siehe Abschnitt 9.1.

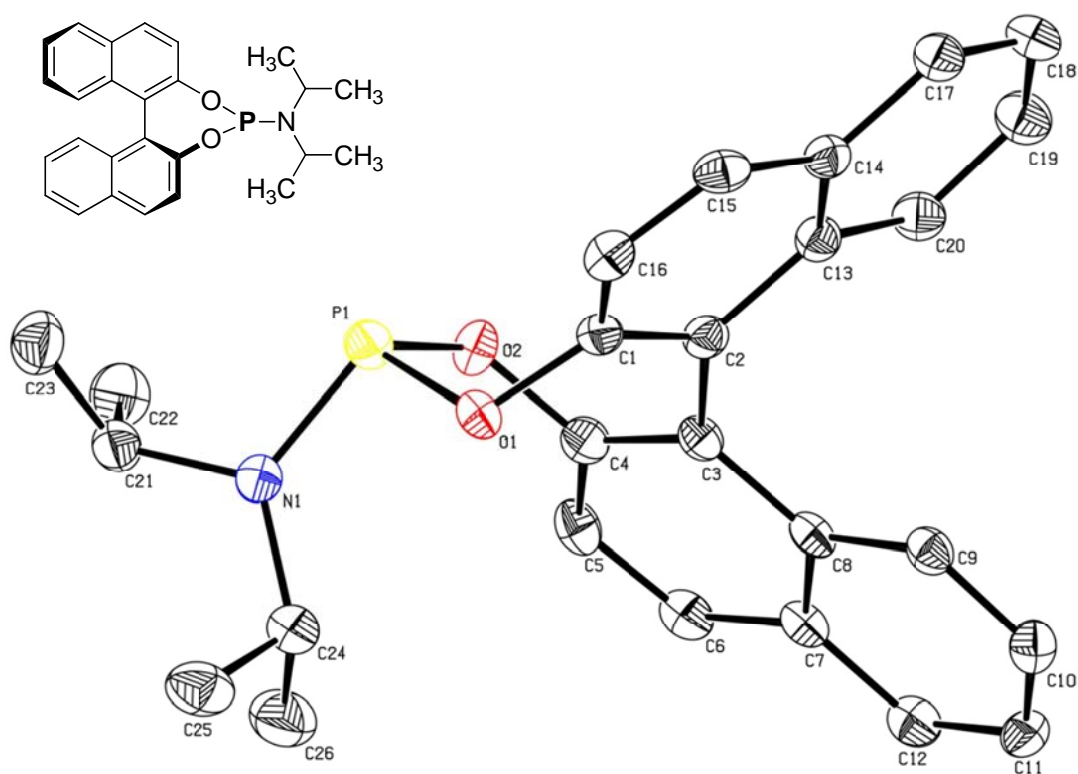


Abb. 5.15 ORTEP der röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur des Phosphoramidits **(S)-116** im Kristall. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt und die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

5.3 Synthese chiraler Eisendicarbonylkomplexe durch CO-Ligandenaustausch

Im Fall des Eisentricarbonylkomplexes **6** wurden zwei Methoden zum Austausch von Carbonylliganden gegen chirale Liganden **L*** angewendet. In beiden Fällen wurde eine aus dem Eisentricarbonylkomplex und freiem Ligand **L*** bestehende Reaktionsmischung verwendet. Die Bestrahlung dieser Reaktionsmischung mit UV-Licht ($\lambda_{\max}=350\text{ nm}$) führte zur Substitution eines Carbonylliganden durch den chiralen Liganden **L***. Alternativ hierzu wurde der Reaktionsmischung Trimethylamin-*N*-oxid **101** zugesetzt, welches ebenfalls die Substitution eines Carbonylliganden durch einen chiralen Liganden **L*** bewirkte. Diese beiden Methoden sind in Abb. 5.17, beispielhaft ausgehend von der Eisenverbindung **6**, gezeigt.

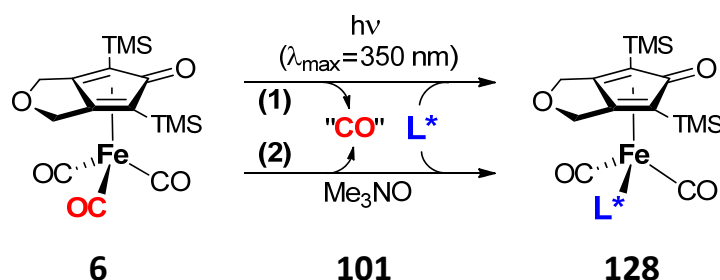


Abb. 5.17 Methodik des 1. photochemischen und 2. chemischen Austauschs eines Carbonylliganden in Komplex **6** gegen einen chiralen Liganden **L***.

Als Liganden wurden die in Abschnitt 5.2 beschriebenen chiralen Phosphoramidite verwendet. Die erhaltenen chiralen Phosphoramiditeisendicarbonylkomplexe sind in Abb. 5.18 (S. 59), Abb. 5.19 (S. 60), Abb. 5.20 (S. 61) und in Abb. 5.21 (S. 62) gezeigt. Unabhängig von dem eingesetzten stöchiometrischen Verhältnis zwischen Eisentricarbonylkomplex und Phosphoramiditligand und der Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer wurde stets nur die Substitution eines Carbonylliganden am Eisen beobachtet.

Die isolierten Phosphoramiditeisenkomplexe sind luftstabil und unter Kühlung und Lichtausschluss lagerfähig. In NMR-Proben dieser Komplexe wurden in vielen Fällen die zum jeweiligen freien Liganden gehörenden Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum detektiert. Mit der Zeit traten außerdem nicht zugeordnete Signale bei $\sim 0\text{ ppm}$ im ^{31}P -NMR-Spektrum auf. Von den beiden enantiomeren Komplexen (*S*)-**129** und (*R*)-**129** wurden Circular dichroismusspektren in 1,2-Dichlorethan aufgenommen (Abb. 5.23, S. 63).

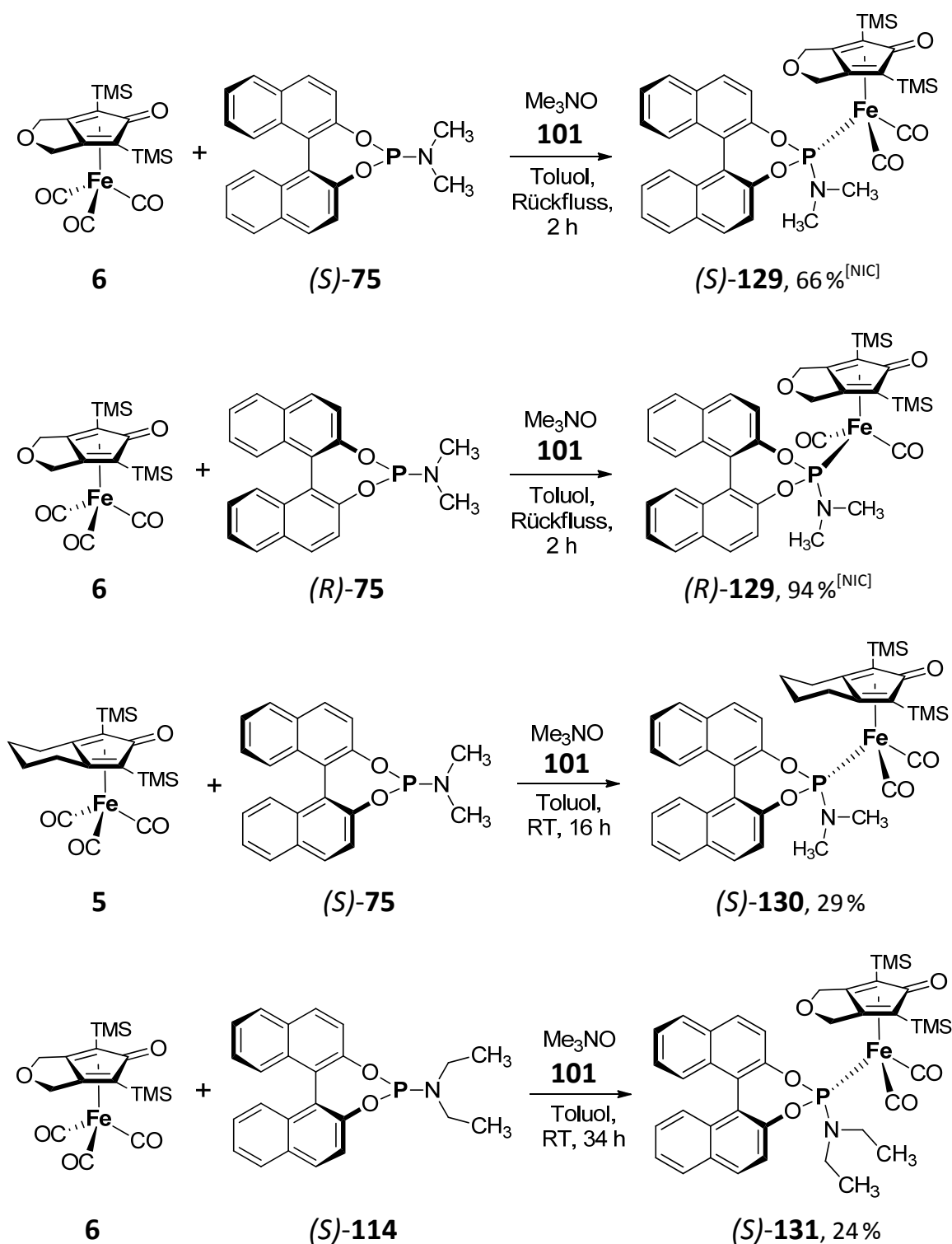
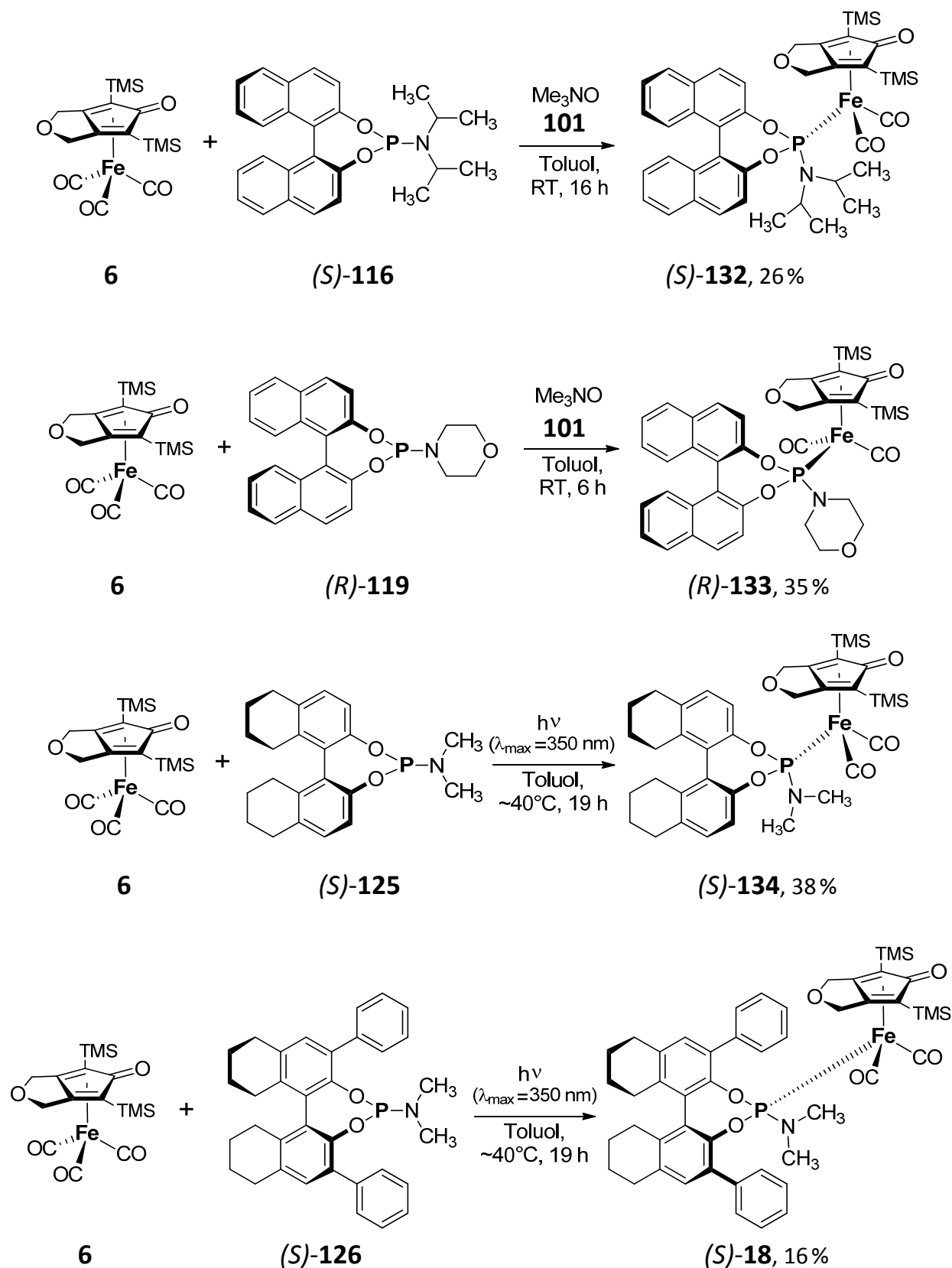


Abb. 5.18 Die Synthese der Phosphoramiditeisenkomplexe *(S)*-129^[NIC], *(R)*-129^[NIC], *(S)*-130 und *(S)*-131. Für eine Erklärung des Indexes ^[NIC] siehe Abschnitt 9.1.

Abb. 5.19 Die Synthese der Phosphoramiditeisenkomplexe **(S)**-**132**, **(R)**-**133**, **(S)**-**134** und **(S)**-**18**.

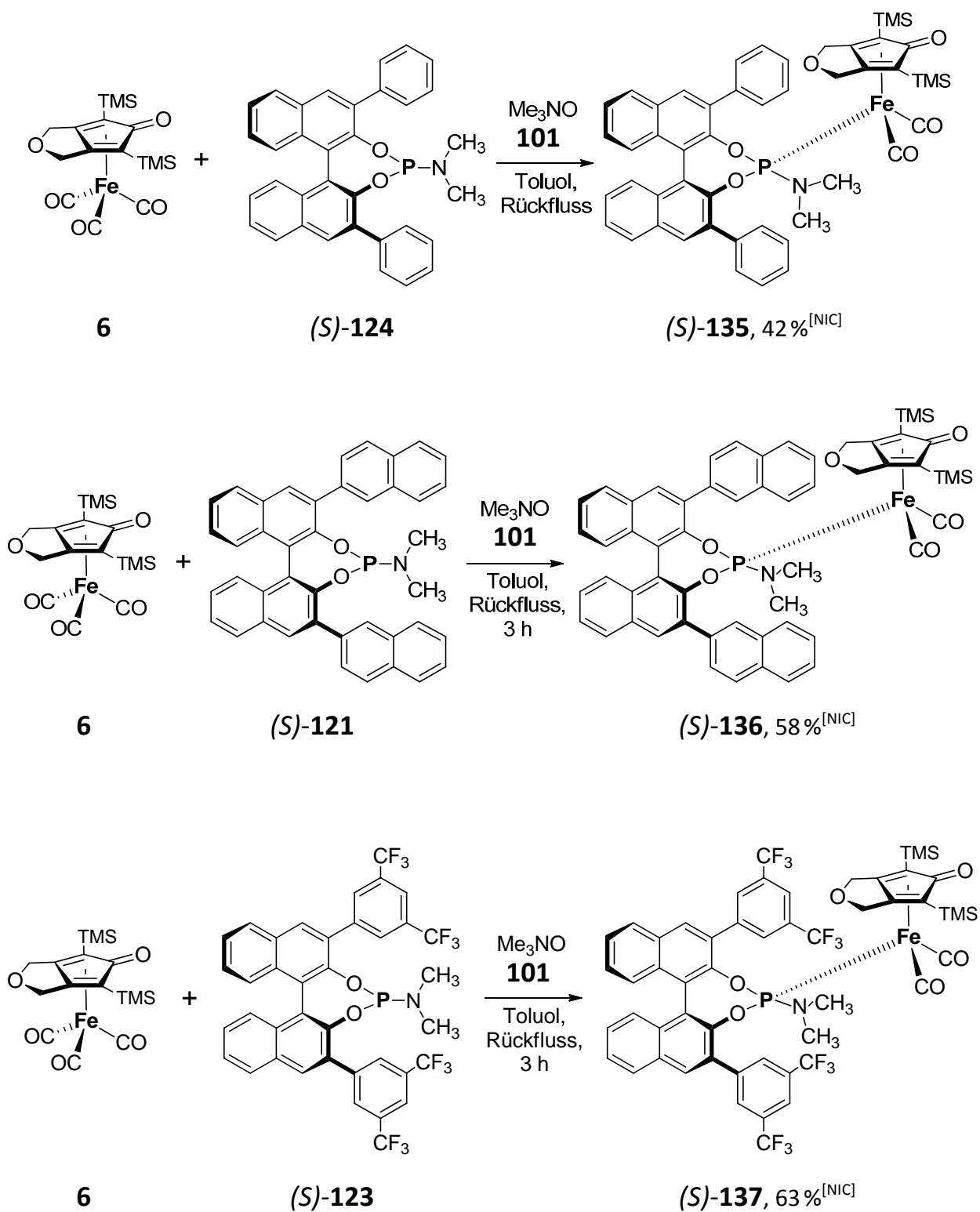


Abb. 5.20 Die Synthese der Phosphoramiditeisenkomplexe (*S*)-135, (*S*)-136 und (*S*)-137. Für eine Erklärung des Indexes ^[NIC] siehe Abschnitt 9.1.

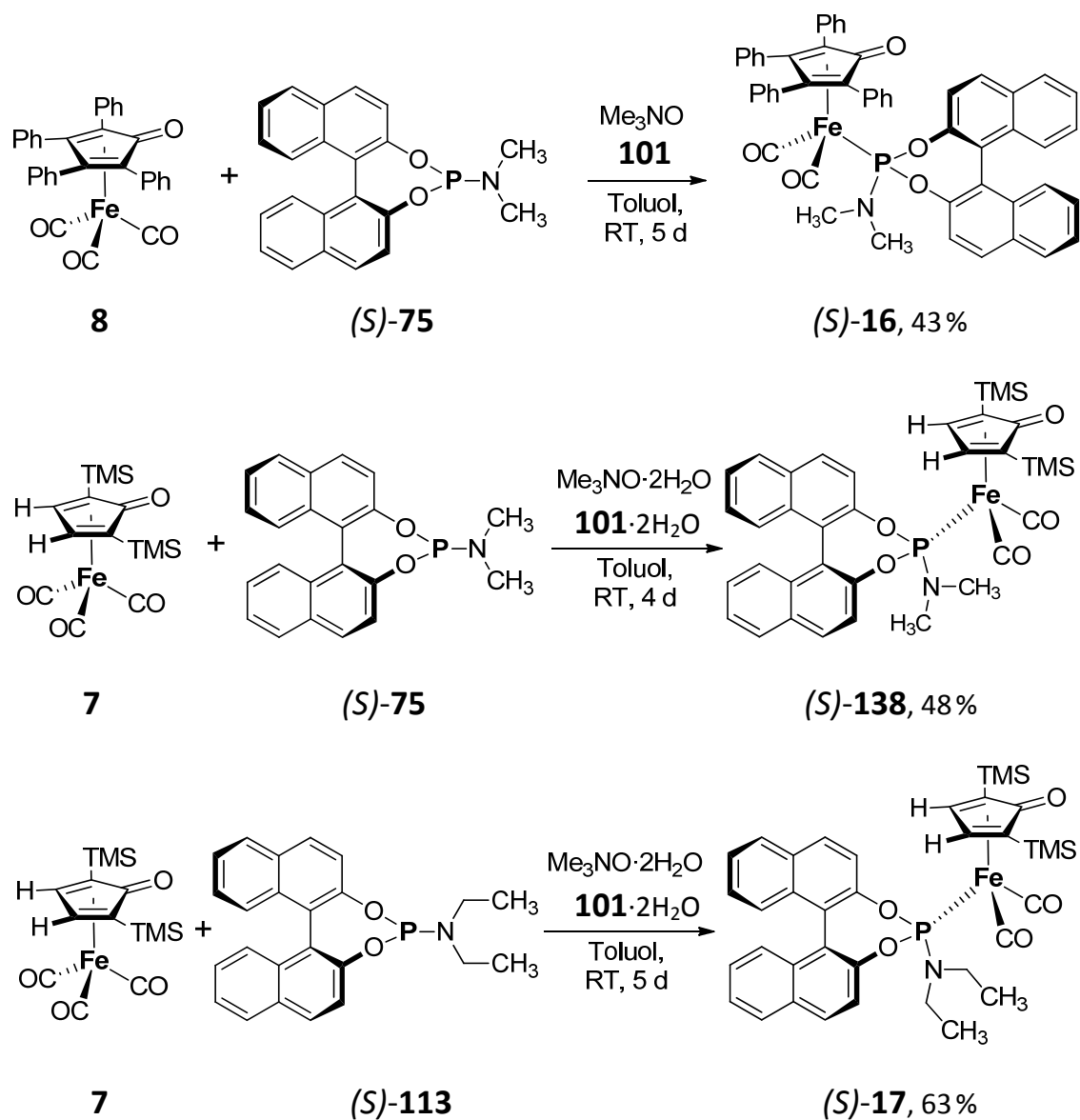


Abb. 5.21 Die Synthese der Phosphoramiditeisenkomplexe (*S*)-16, (*S*)-138 und (*S*)-17.

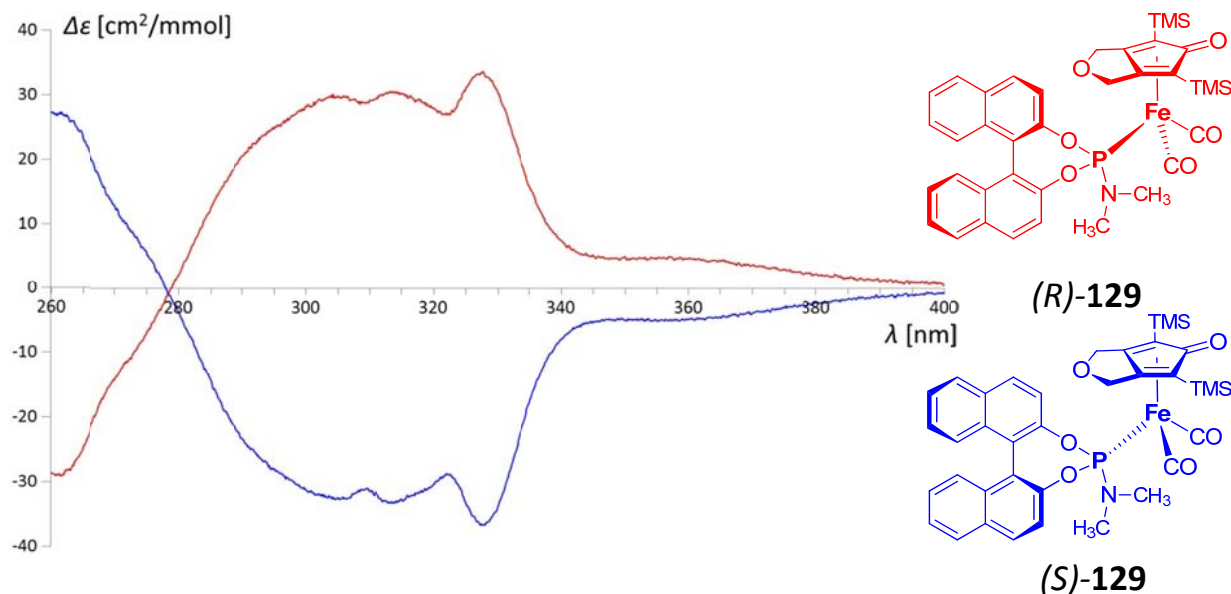


Abb. 5.22 Von Herrn Dr. Nicolas Leconte aufgenommene Circular dichroismus-Spektren der Komplexe (R)-129 (rot) und (S)-129 (blau).

Von den Komplexen (S)-129, (R)-129, (S)-18, (S)-135 und (S)-16 wurden Kristalle erhalten, die röntgendiffraktometrisch untersucht wurden. Aus einer zur Kristallisation angesetzten Lösung des Phosphoramiditeisenkomplexes (S)-16 bildeten sich rote Kristalle von Verbindung 139 (Abb. 5.23), deren Struktur röntgendiffraktometrisch bestimmt wurde. Die ermittelten Kristallstrukturen sind in den Abb. 5.24 bis Abb. 5.29 auf den folgenden Seiten als ORTEPs gezeigt.

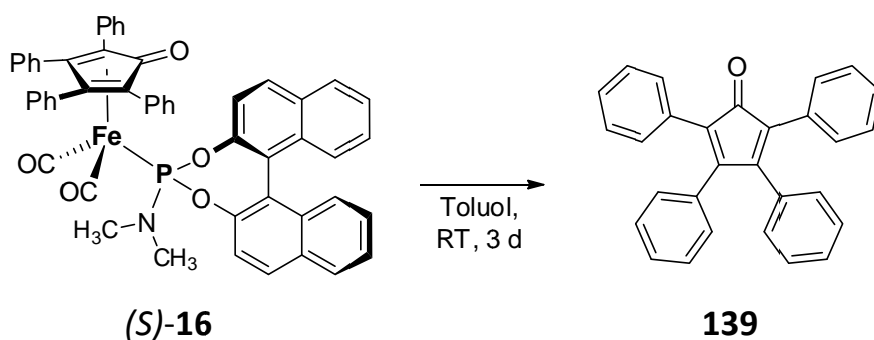


Abb. 5.23 Bildung des freien Cyclopentadienonliganden 139 aus dem Phosphoramiditeisenkomplex (S)-16.

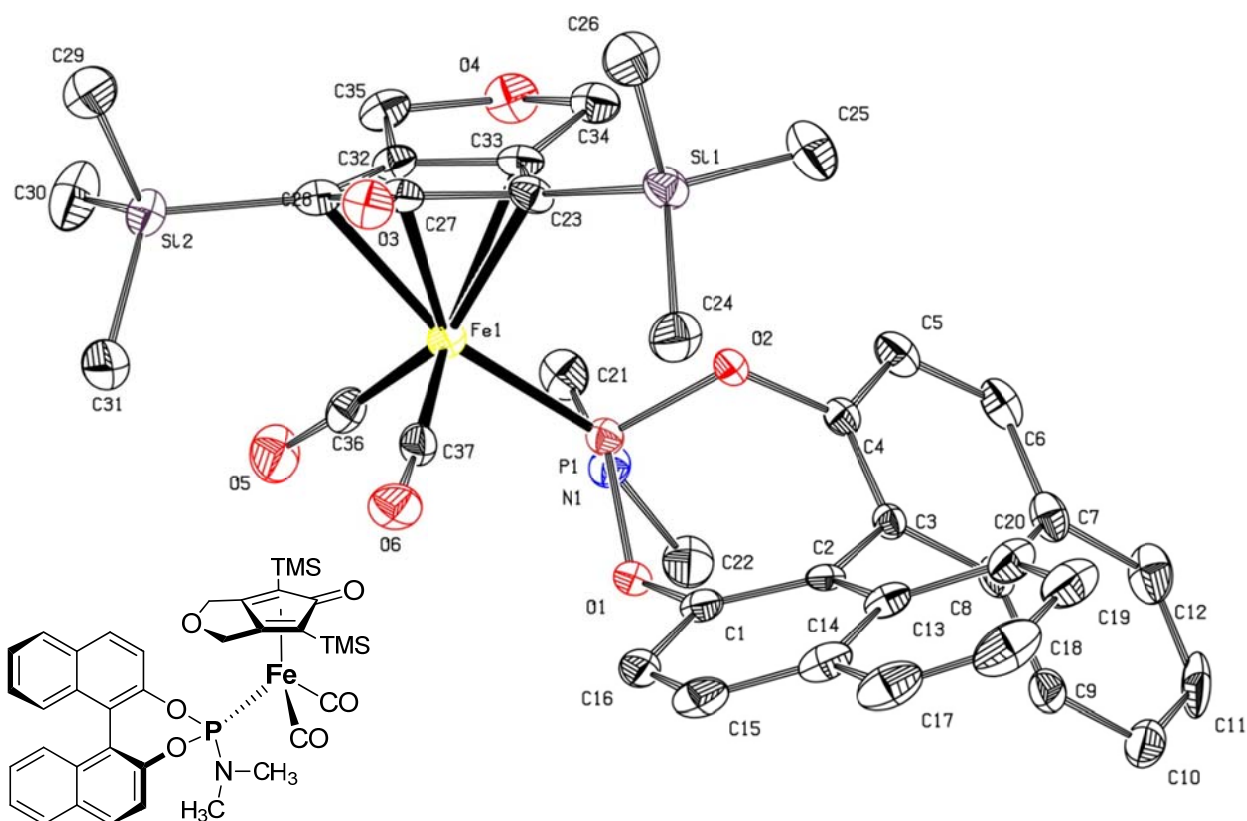


Abb. 5.24 ORTEP der röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur von Komplex (*S*)-**129** im Kristall. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt und die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Die Substanz wurde von *Herrn Dr. Nicolas Leconte* kristallisiert.

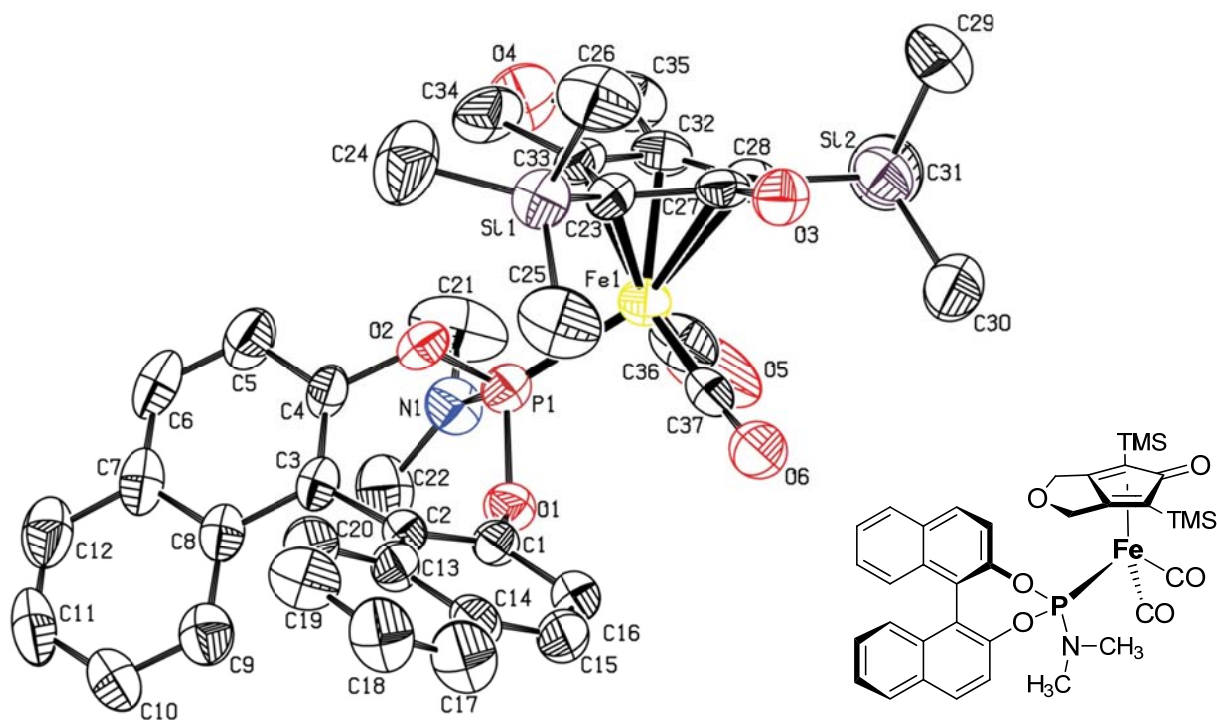


Abb. 5.25 ORTEP der röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur von Komplex (*R*)-**129** im Kristall. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt und die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Die Substanz wurde von *Herrn Sebastian Reichau* kristallisiert.

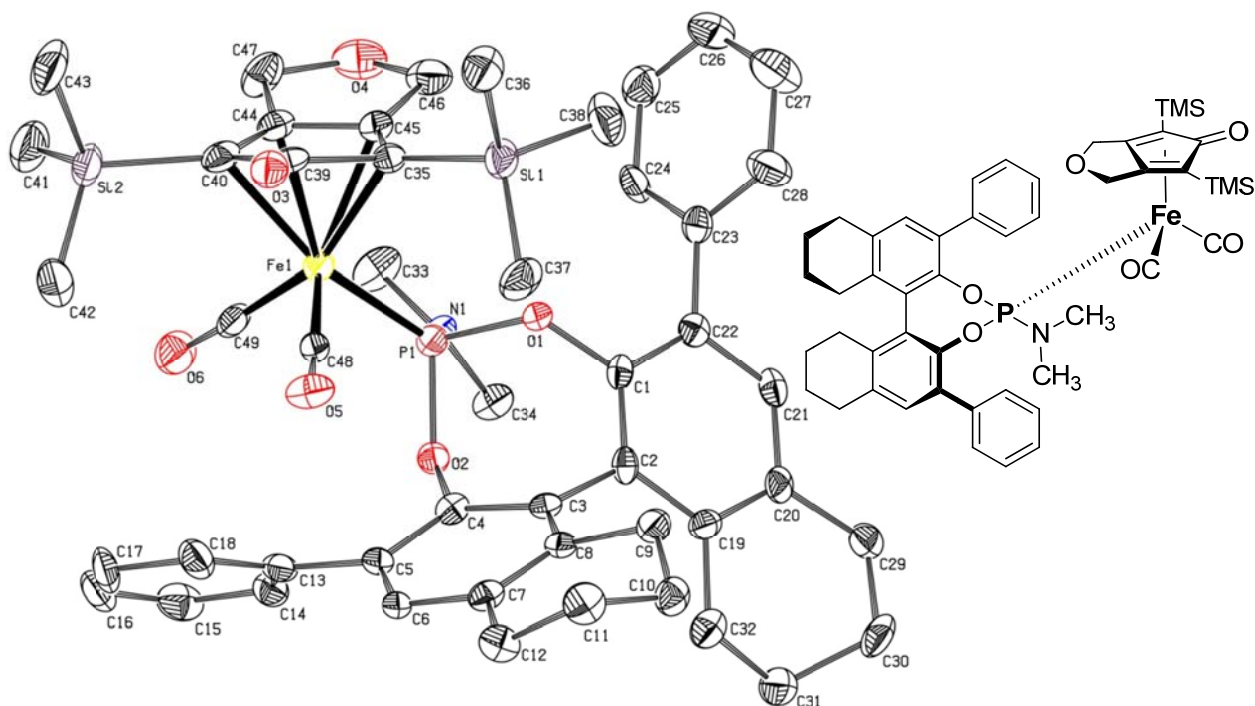


Abb. 5.26 ORTEP der röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur von Komplex (*S*)-**18** im Kristall. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt und die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.

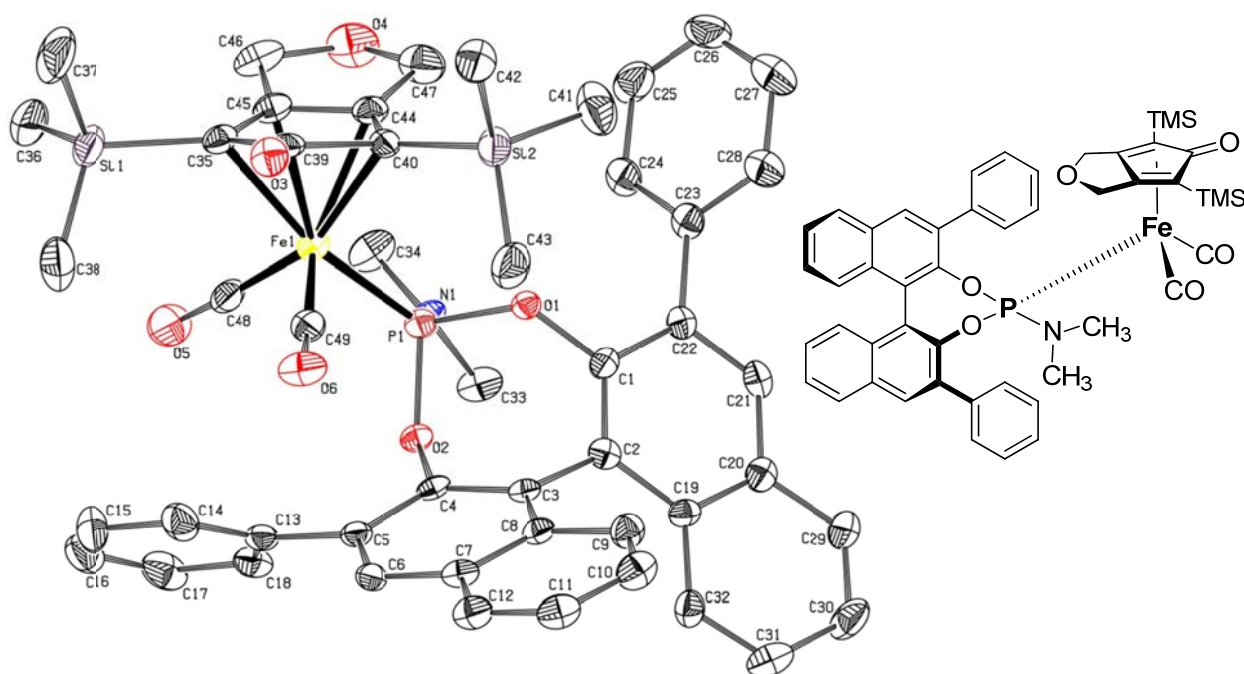


Abb. 5.27 ORTEP der röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur von Komplex (*S*)-**135** im Kristall. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt und die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit.^[SRE]

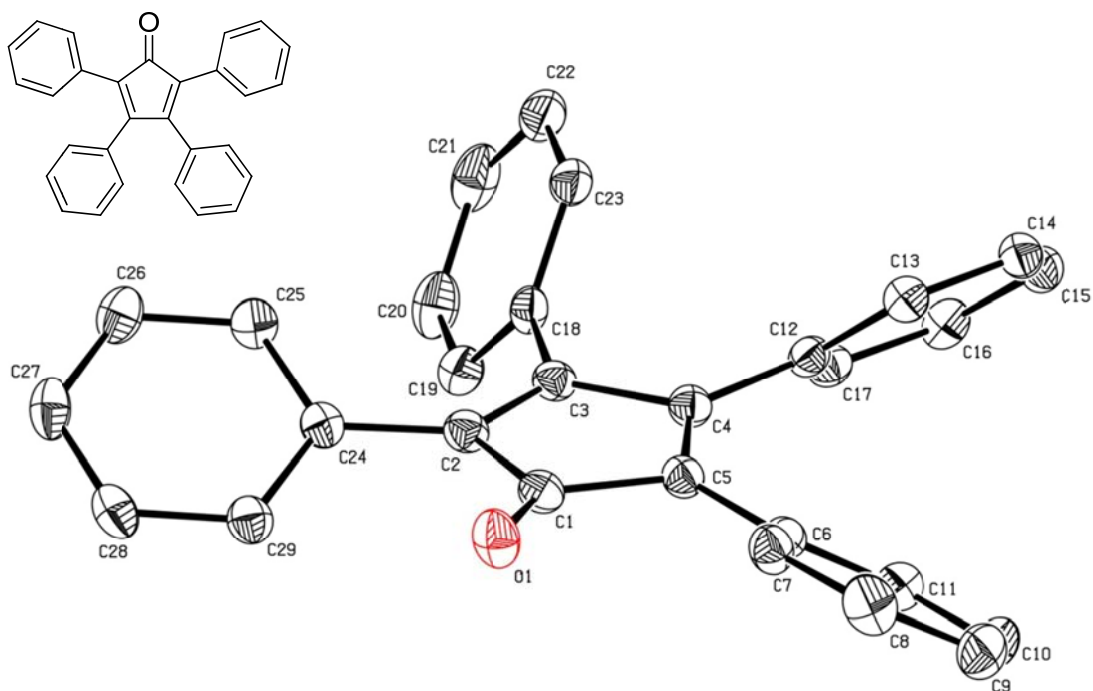


Abb. 5.28 ORTEP der röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur von Verbindung **139** im Kristall. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt und die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

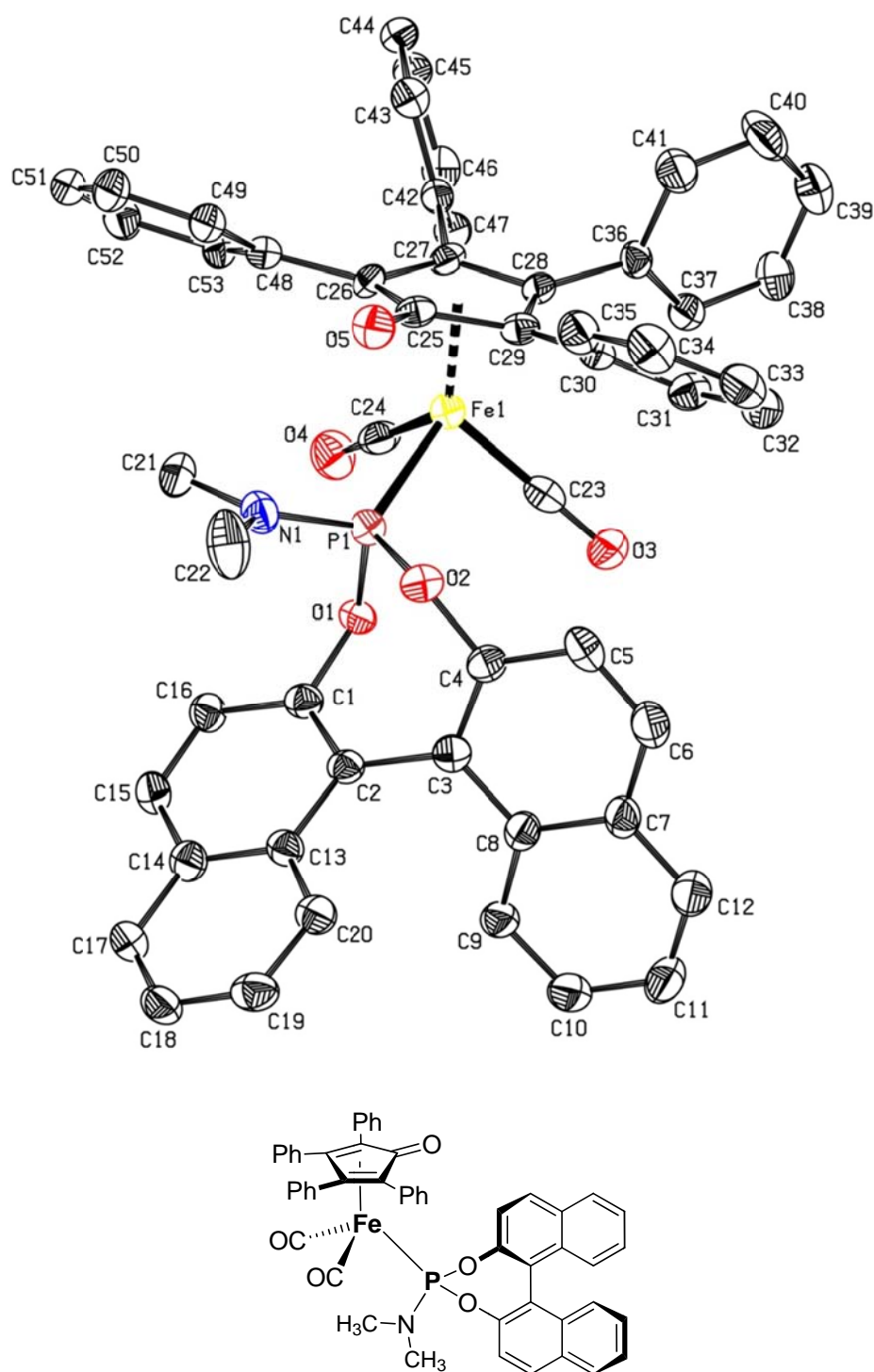


Abb. 5.29 ORTEP der röntgendiffraktometrisch bestimmten Struktur von Verbindung (S)-16 im Kristall. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt und die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit.

5.4 Katalyse mit achiralen und chiralen Eisendicarbonylkomplexen

5.4.1 Katalyse mit isolierten achiralen Eisendicarbonylkomplexen

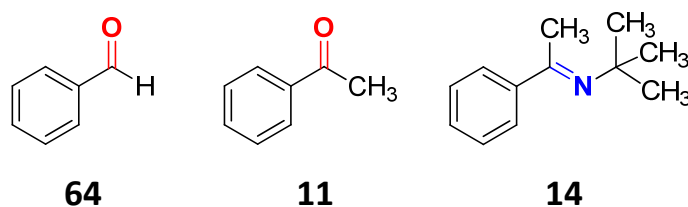


Abb. 5.30 Erfolgreich mit Eisenkatalysatoren hydrierte Substrate **64**, **11** und **14**.

Die in Abschnitt 5.1 beschriebenen achiralen Eisenhydridkatalysatoren wurden erfolgreich in der katalytischen Hydrierung von Benzaldehyd **64** und des prochiralen Acetophenons **11** und des Imins **2,2-Dimethyl-N-(α -methylbenzyliden)-propylamin 14** eingesetzt. Versuche, andere Substrate wie Pinakolon oder Tetralon zu hydrieren, waren nicht erfolgreich. Alle Substrate wurden vor der Hydrierung destillativ aufgereinigt und unter inerten Bedingungen gelagert. Das Imin **14** wurde zunächst in 21-prozentiger Ausbeute nach Literaturvorschrift hergestellt (Abb. 5.31).^[78]

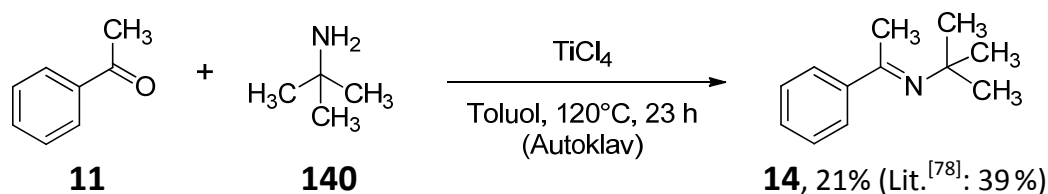


Abb. 5.31 Synthese des Imins **2,2-Dimethyl-N-(α -methyl-benzyliden)-propylamin 14**.^[78]

In den Katalyseversuchen wurden zunächst die aktiven Eisenhydridkomplexe direkt eingesetzt. Die Hydrierung von Benzaldehyd **64** war bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen (Abb. 5.32).

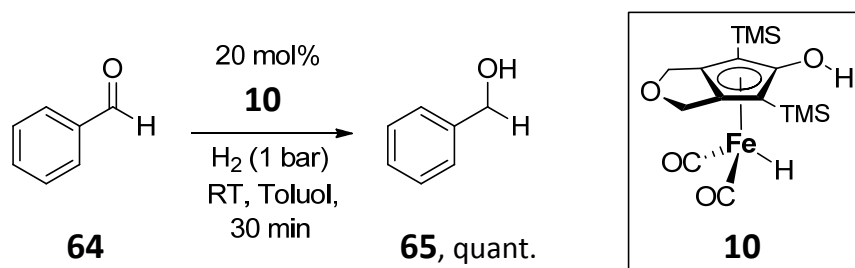


Abb. 5.32 Hydrierung von Benzaldehyd **64** zu Benzylalkohol **65**.

Die Hydrierung von Acetophenon **11** durch den gleichen Katalysator **10** (Abb. 5.33) verlief deutlich langsamer als bei Verwendung von Benzaldehyd **64** als Substrat und wurde gaschromatographisch verfolgt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.34 dargestellt. Unter Wasserstoffatmosphäre (1 bar) war die Reaktion bei Raumtemperatur nach 20 Stunden abgeschlossen. Bei einer Temperatur von 80°C und ansonsten identischen Reaktionsbedingungen war die Reaktion bei vergleichbarem Umsatz und Ausbeute bereits nach 200 Minuten abgeschlossen. Die besten Ausbeuten wurden mit frisch hergestelltem Katalysator **10** erzielt. Lagerung des Katalysators unter inerten Bedingungen führte zur kontinuierlichen Braunfärbung der Verbindung und zu reduzierten Ausbeuten in mit diesem Material durchgeführten Katalysen.

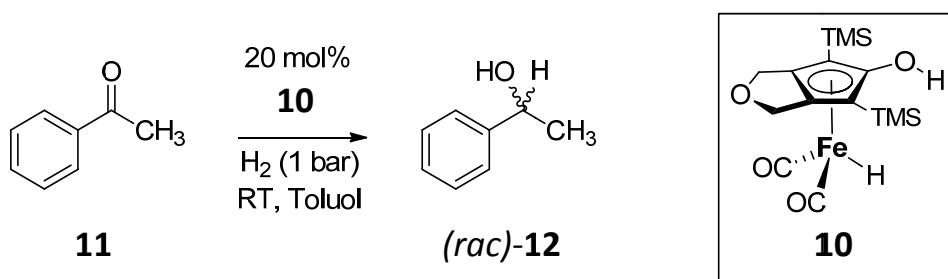


Abb. 5.33 Hydrierung von Acetophenon **11** zu (racemisch anfallendem) 1-Phenylethanol **12**.

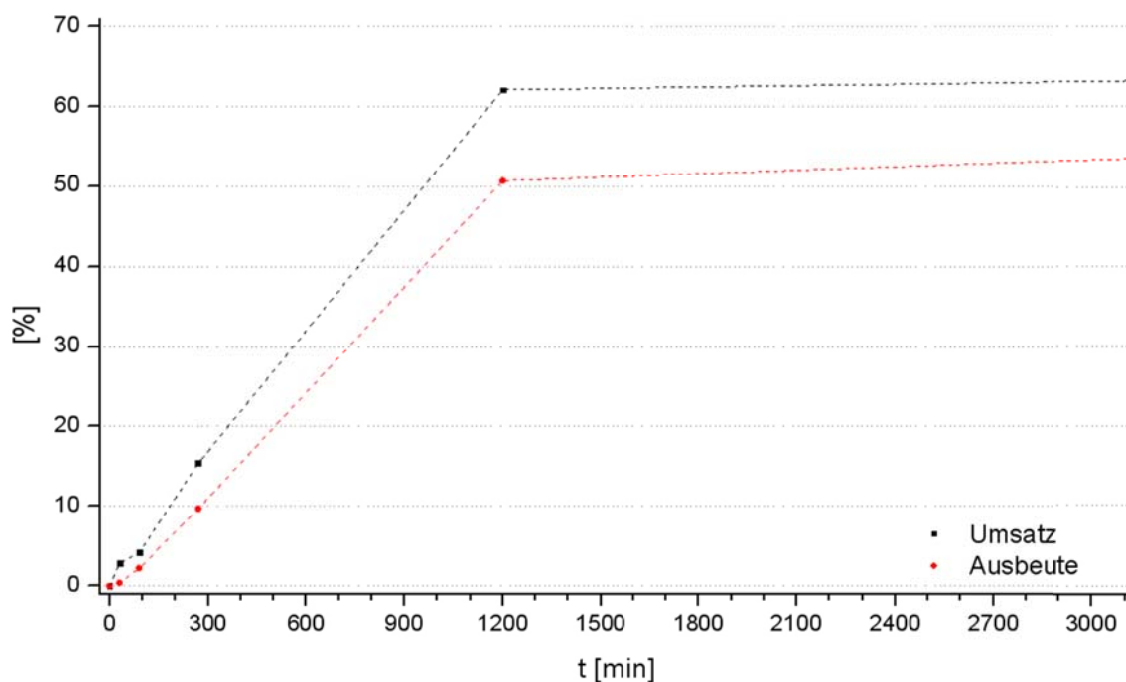


Abb. 5.34 Graphische Darstellung des gaschromatographisch verfolgten Reaktionsfortschrittes der Hydrierung von Acetophenon **11** mit Eisenkatalysator **10** zu (rac)-1-Phenylethanol **12** bei Raumtemperatur.

Das Imin **14** zeigte bei einer Temperatur von 80°C mit Katalysator **10** innerhalb von einer Stunde einen Umsatz von 25 % zu dem racemischen *N*-(1-Phenylethyl)-*tert*-butylamin **15** (Abb. 5.35). Im Gegensatz zu der Hydrierung von Benzaldehyd **64** und Acetophenon **11** war bei der Iminhydrierung die Bildung zahlreicher Nebenprodukte im Gaschromatogramm zu erkennen. Eine verlängerte Reaktionszeit erhöhte den Umsatz nicht.

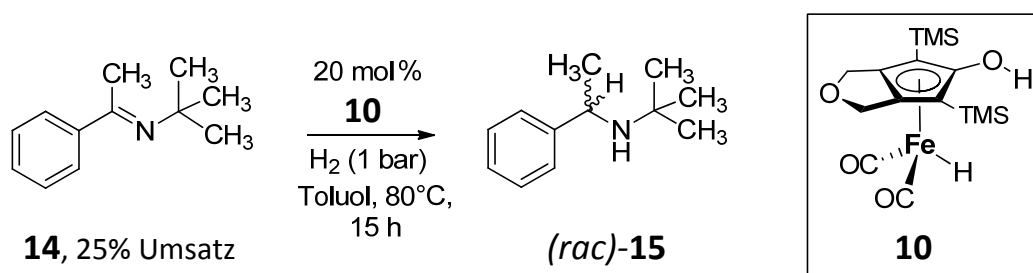


Abb. 5.35 Hydrierung des Imins **14** zu dem racemisch anfallenden Amin **15**.

5.4.2 Katalyse mit *in situ* aus Präkatalysatoren generierten achiralen Katalysatoren

In weiteren Versuchen wurden die Eisenhydridkomplexe *in situ* aus Katalysatorvorstufen (den entsprechenden Eisentricarbonylkomplexen) hergestellt. Die Generierung der katalytisch aktiven Spezies *in situ* fand analog zum in Abschnitt 5.3 beschriebenen Ligandenaustausch nach zwei Methoden statt: 1. Photolytisch durch Bestrahlung mit UV-Licht ($\lambda_{\max}=350$ nm), und 2. chemisch durch Umsetzung mit Trimethylamin-*N*-oxid **101**. Die beiden Methoden sind in Abb. 5.36 beispielhaft für die Überführung von Präkomplex **84** in den Katalysator **10** gezeigt.

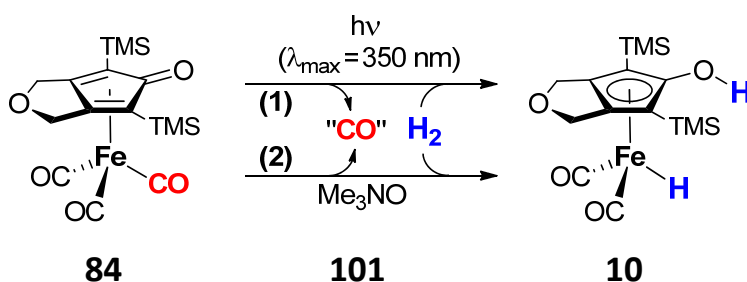


Abb. 5.36 Die beiden verwendeten Methoden zur photochemischen beziehungsweise zur chemischen Generierung der katalytisch aktiven Spezies **10** *in situ* am Beispiel der Überführung von Präkatalysator **84** in den aktiven Katalysator **10**.

Acetophenon **11** wurde in Gegenwart von 10 mol% des Präkatalysators **84** mit 86 % Umsatz unter Bestrahlung (Methode 1) zu (*rac*)-1-Phenylethanol **12** hydriert (Abb. 5.37, S. 71).

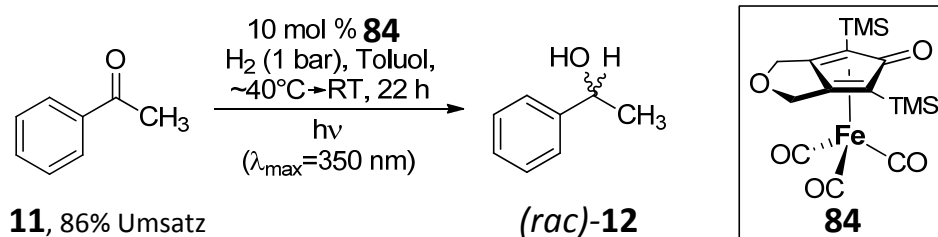


Abb. 5.37 Hydrierung von Acetophenon **11** zu racemischem 1-Phenylethanol **12** mit photochemischer Überführung des Präkatalysators **84** in den aktiven Katalysator *in situ*.

Bei Reaktion der Präkatalysatoren **84** und **5** mit Trimethylamin-*N*-oxid **101** (Methode 2, Abb. 5.36, S. 70) wurde das gleiche Substrat zu >99.9% umgesetzt. Die Ausbeuten an (*rac*)-1-Phenylethanol **12** betrugen 86% bei Einsatz von Eisenkomplex **84**, und 94% bei Verwendung des Präkatalysators **5** (Abb. 5.38).

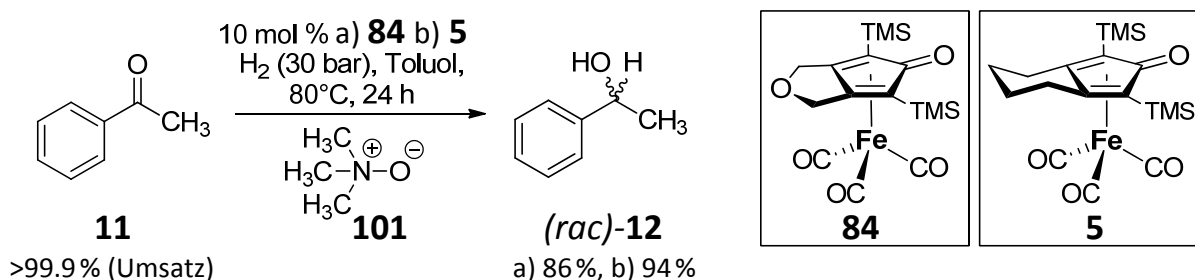


Abb. 5.38 Hydrierung von Acetophenon **11** zu racemischem 1-Phenylethanol **12** mit Generierung der katalytisch aktiven Spezies *in situ* durch Umsetzung der Präkatalysatoren **5** und **84** mit Trimethylamin-*N*-oxid **101**.

5.4.3 Katalyse mit *in situ* aus Präkatalysatoren generierten chiralen Katalysatoren

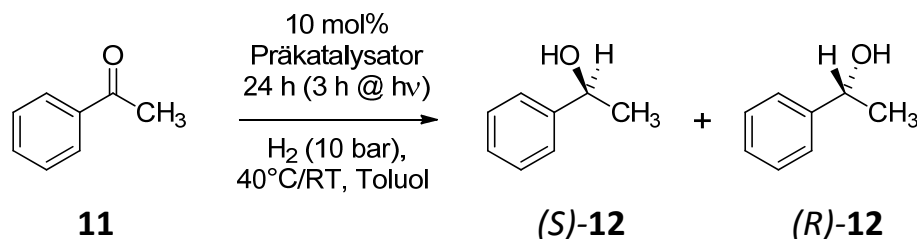


Abb. 5.39 Hydrierung von Acetophenon **11** zu enantiomerenangereichertem 1-Phenylethanol **12**.

Die in Abschnitt 5.3 beschriebenen chiralen Eisenkomplexe wurden zur asymmetrischen Hydrierung von Acetophenon **11** eingesetzt (Abb. 5.39). Hierzu wurden die katalytisch aktiven Spezies aus den Präkatalysatoren *in situ* durch UV-Bestrahlung ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) unter Wasserstoffatmosphäre (10 bar) hergestellt. Nach dreistündiger Bestrahlung wurde die Reaktionsmischung für weitere 21 Stunden ohne Betrahlung gerührt, bevor der H_2 -Druck entfernt und eine Probe zur gaschromatographischen Analyse entnommen wurde (Abb. 5.39). Die Ergebnisse der auf diese Weise durchgeführten Katalyseversuche sind in Tab. 1 auf S. 73ff zusammengefasst. Weiterhin wurde 2-Propanol als Wasserstoffquelle im Sinne einer Transferhydrierung verwendet (Abb. 5.40). Die Ergebnisse der Transferhydrierungen sind ebenfalls in Tab. 1 auf S. 73ff aufgeführt (Einträge Nr. 2 und 9).

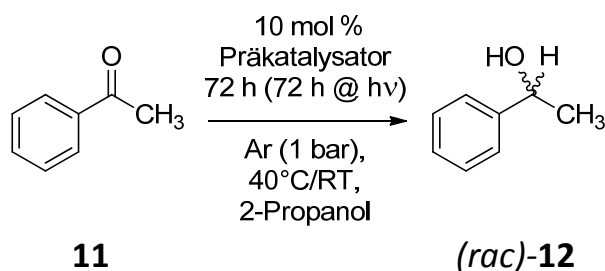
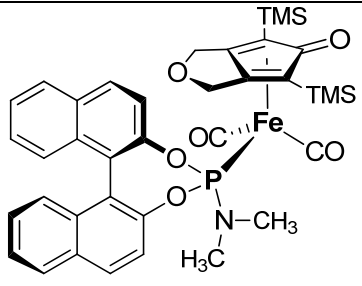
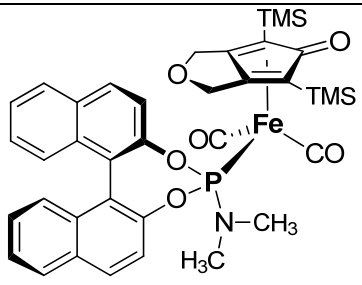
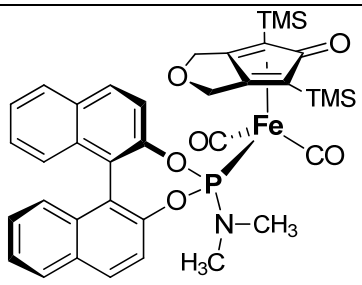
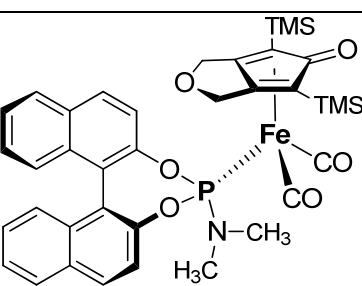


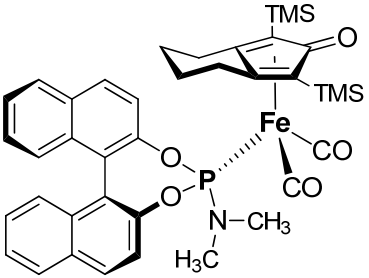
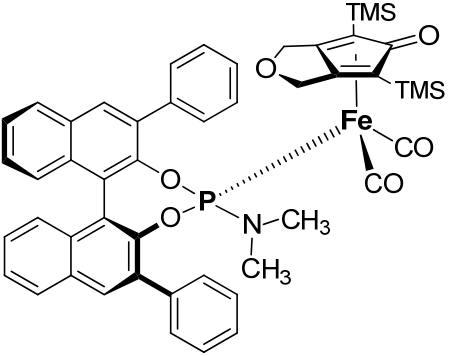
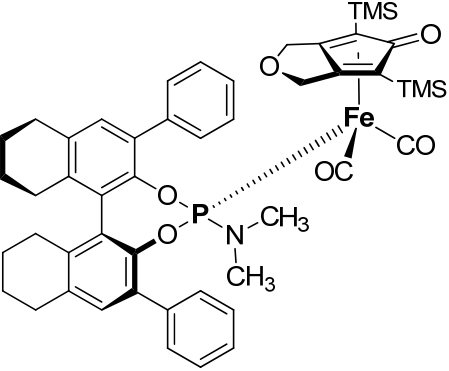
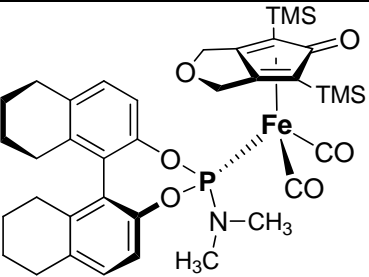
Abb. 5.40 Hydrierung von Acetophenon **11** zu 1-Phenylethanol **12** im Sinne einer Transferhydrierung mit 2-Propanol als Wasserstoffquelle.

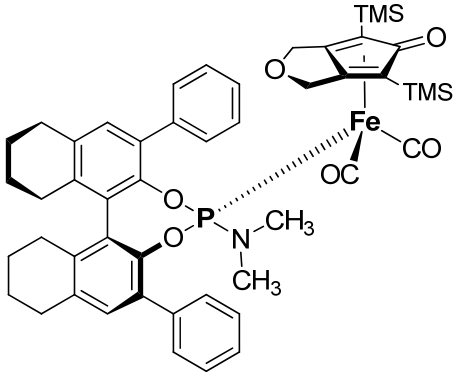
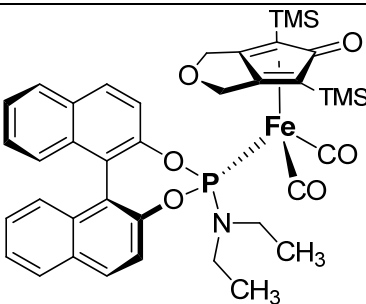
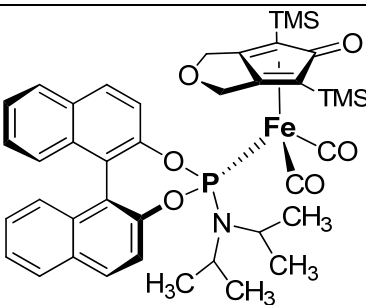
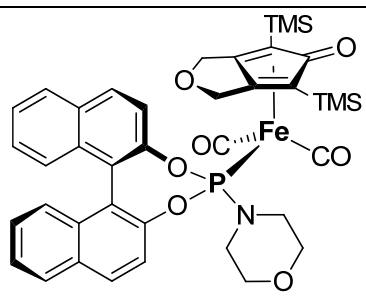
Versuche, chirale und mit Wasserstoff beladene Phosphoramiditeisenkatalysatoren durch chemische Decarbonylierung (Reaktion mit Trimethylamin-*N*-oxid **101**) *in situ* herzustellen, waren nicht erfolgreich. In diesen Fällen wurde kein Umsatz von Acetophenon **11**, sondern nur die Zersetzung der Eisenkomplexe beobachtet.

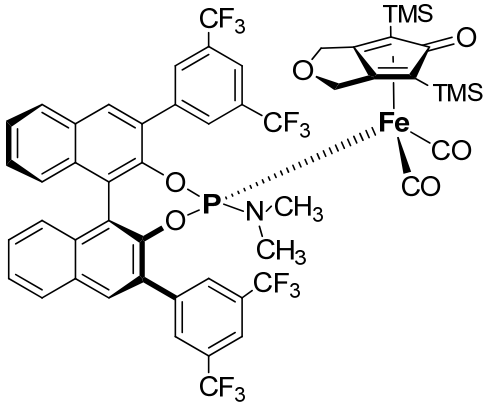
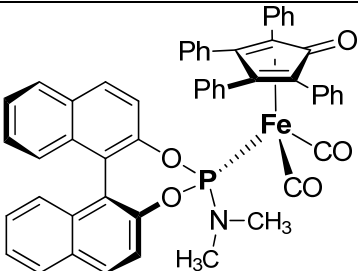
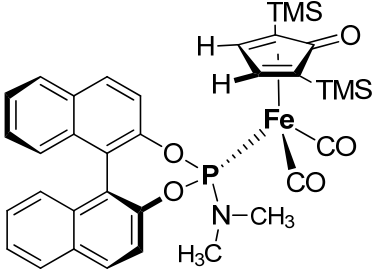
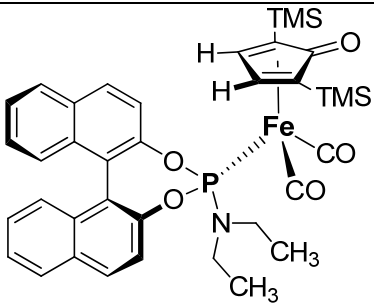
Bei positivem angegebenen Enantiomerenüberschuss wurde (*S*)-**12** bevorzugt gebildet, bei Angabe eines negativen Enantiomerenüberschusses das andere Enantiomer (*R*)-**12**.

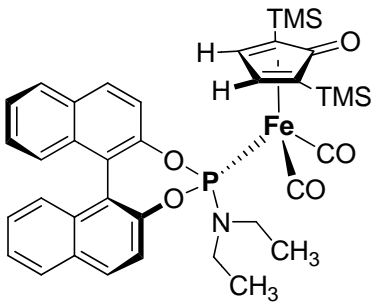
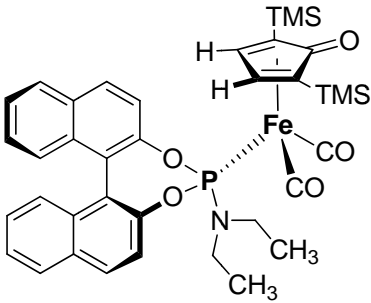
Tab. 1 Ergebnisse der mit chiralen Präkatalysatoren durchgeführten Hydrierungen von Acetophenon **11**. ^[1]: (*R/S*) gibt die Konfiguration des Binaphthylsystems an; ^[2]: berechnet aus dem Integral der für Acetophenon **11** detektierten Fläche im Gaschromatogramm, bezogen auf das Integral der detektierten Fläche von Dodecan; ^[3]: berechnet aus der Summe der Integrale der für (*R*)- und (*S*)-1-Phenylethanol (*R/S*)-**12** detektierten Flächen im Gaschromatogramm, bezogen auf das Integral der detektierten Fläche von Dodecan als Standard. ^[4]: $ee = \{ [(S)\text{-12}] - [(R)\text{-12}] \} / \{ [(S)\text{-12}] + [(R)\text{-12}] \} \cdot 100\%$, d.h. bei negativem *ee* wurde bevorzugt (*R*)-**12** gebildet.

Nr.	Präkatalysator	Bemerkungen ^[1]	Umsatz [%] ^[2] (Ausbeute [%] ^[3])	<i>ee</i> [%] ^[4]
(1)	 (<i>R</i>)- 129	(<i>R</i>)	43 (36)	-32
(2)	 (<i>R</i>)- 129	(<i>R</i>) Transferhydrierung in 2-Propanol, 3d @ hv	28 (12)	~0
(3)	 (<i>R</i>)- 129	(<i>R</i>) Lösemittel: <i>n</i> -Butylacetat.	35 (27)	-47
(4)	 (<i>S</i>)- 129	(<i>S</i>)	26 (18)	+31

Nr.	Präkatalysator	Bemerkungen ^[1]	Umsatz [%] ^[2] (Ausbeute [%] ^[3])	ee [%] ^[4]
(5)	 <p>(S)-130</p>	(S)	80 (68)	~0
(6)	 <p>(S)-135</p>	(S)	n.b. (74) ^[SRE]	-14 ^[SRE]
(7)	 <p>(S)-18</p>	(S)	17 (5)	-29
(8)	 <p>(S)-134</p>	(S)	3 (3)	+17

Nr.	Präkatalysator	Bemerkungen ^[1]	Umsatz [%] ^[2] (Ausbeute [%] ^[3])	ee [%] ^[4]
(9)	 <p>(S)-18</p>	<p>(S)</p> <p>Transferhydrierung in 2-Propanol, 3d @ hv</p>	3 (2)	~0
(10)	 <p>(S)-131</p>	<p>(S)</p>	37 (35)	+16
(11)	 <p>(S)-132</p>	<p>(S)</p>	39 (13)	-7
(12)	 <p>(R)-133</p>	<p>(R)</p>	40 (39)	-15

Nr.	Präkatalysator	Bemerkungen ^[1]	Umsatz [%] ^[2] (Ausbeute [%] ^[3])	ee [%] ^[4]
(13)	 <p>(S)-137</p>	(S)	21 (21) ^[SRE]	-18 ^[SRE]
(14)	 <p>(S)-16</p>	(S)	~2 (~2)	+62
(15)	 <p>(S)-138</p>	(S)	27 (23)	-14
(16)	 <p>(S)-17</p>	(S)	20 (15)	-24

Nr.	Präkatalysator	Bemerkungen ^[1]	Umsatz [%] ^[2] (Ausbeute [%] ^[3])	ee [%] ^[4]
(17)	 (S)-17	(S) 3h @ hv, dann sofort Aufarbeitung	16 (12)	-27
(18)	 (S)-17	(S) 3h @ hv, dann 117 h ohne Bestrahlung	27 (16)	-19

Die mit Präkatalysator (S)-16 durchgeführte Katalyse (Eintrag 14 in Tab. 1) lieferte mit +62 % ee den höchsten bestimmten Enantiomerenüberschuss bei jedoch nur etwa zweiprozentigem Umsatz. Die Reaktionsmischung färbte sich nach wenigen Minuten Bestrahlung intensiv rot. Das Gaschromatogramm der Messung, aus welcher der zweiundsechzigprozentige Enantiomerenüberschuss bestimmt wurde, ist in Abb. 5.41 gezeigt. Zwischen den beiden Hauptpeaks befindet sich ein kleiner nicht zugeordneter Peak, der allerdings keinen signifikanten Einfluss auf den bestimmten Enantiomerenüberschuss hat.

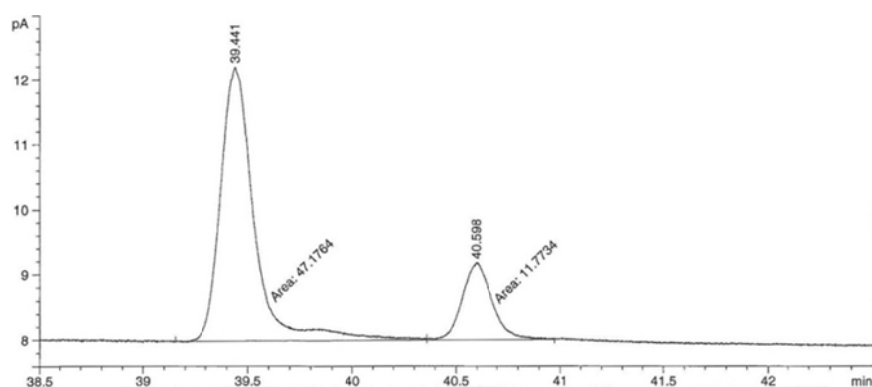
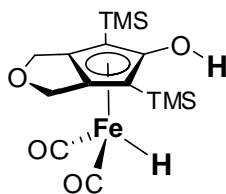


Abb. 5.41 Ausschnitt aus dem Gaschromatogramm der Katalyse Nr. 14 aus Tab. 1. Die beiden gezeigten Peaks entsprechen dem (R)- und (S)-Enantiomer des 1-Phenylethanols 12.

5.5 Experimentelle Untersuchungen der Katalysatoreigenschaften

5.5.1 ^{57}Fe -mößbauerspektroskopische und cyclovoltammetrische Untersuchungen von Komplex **10**



10

Abb. 5.42 Der ^{57}Fe -mößbauerspektroskopisch und cyclovoltammetrisch untersuchte Eisenhydridkomplex **10**.

Der isolierte Eisenhydriddicarbonylkomplex **10** (Abb. 5.42) wurde in Kooperation mit *Dr. Eckhard Bill* und *Bernd Mienert* ^{57}Fe -mößbauerspektroskopisch und in Kooperation mit *Dr. Eberhard Bothe* cyclovoltammetrisch am *Max Planck Institut für Bioanorganische Chemie* in *Mülheim an der Ruhr* untersucht. Hierbei wurden die in Abb. 5.43 und in Abb. 5.44 (S. 79) rechts gezeigten ^{57}Fe -Mößbauerspektren von Verbindung **10**, das in Abb. 5.44 (S. 79) links gezeigte ^{57}Fe -Mößbauerspektrum einer Mischung von Benzaldehyd **64** und Komplex **10** sowie die in Abb. 5.45 (S. 79) gezeigten Cyclovoltammogramme von Komplex **10** in THF erhalten.

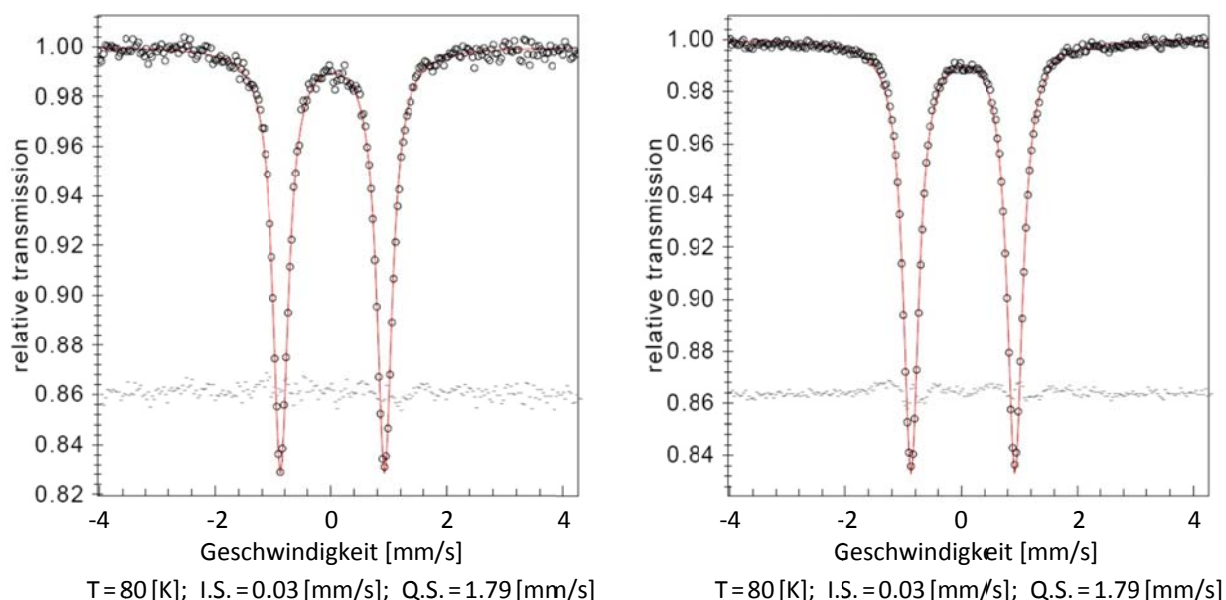


Abb. 5.43 Die von Eisenhydridkomplex **10** als Feststoff (links) und gelöst in Benzol (rechts) aufgenommenen ^{57}Fe -Mößbauerspektren (I.S.: Isomerieverschiebung; Q.S.: Quadrupolaufspaltung). Die durchgezogenen Linien sind Fits mit Lorentzlinien an die experimentellen Daten.

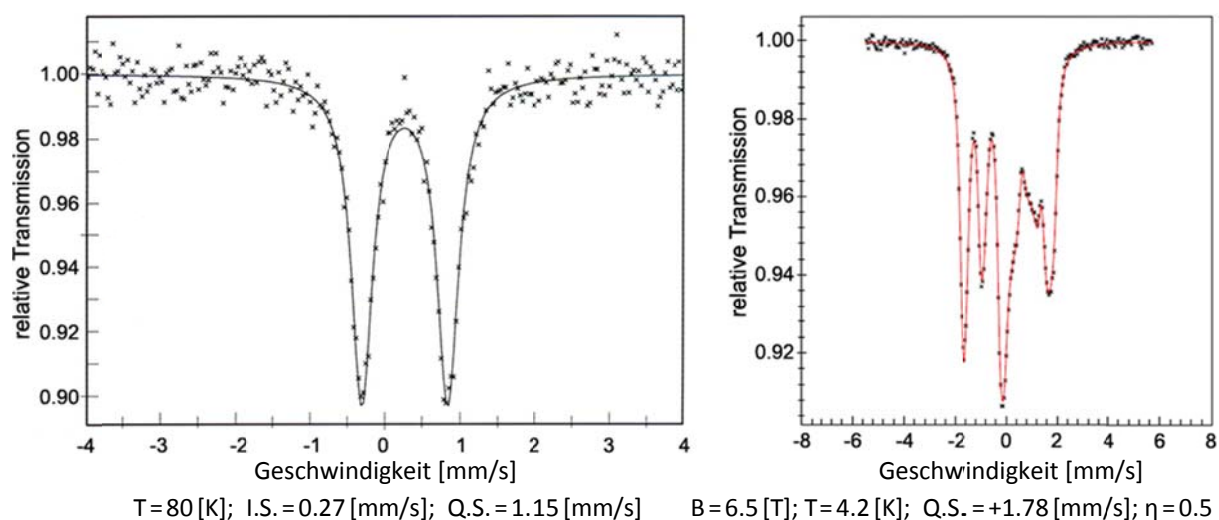


Abb. 5.44 Das von einer Mischung von Benzaldehyd **64** und Eisenhydridkomplex **10** in Benzol aufgenommene ^{57}Fe -Mößbauerspektrum (links) und das magnetische ^{57}Fe -Mößbauerspektrum des Eisenhydridkomplexes **10** in Benzol (rechts). Die durchgezogene Linie im linken Spektrum ist ein Fit mit einer Lorentzlinie an die experimentellen Daten, die durchgezogene Linie im rechten Spektrum ist das simulierte Spektrum für $S=0$. (I.S.: Isomerieverschiebung; Q.S.: Quadrupolaufspaltung; η : Asymmetrieparameter).

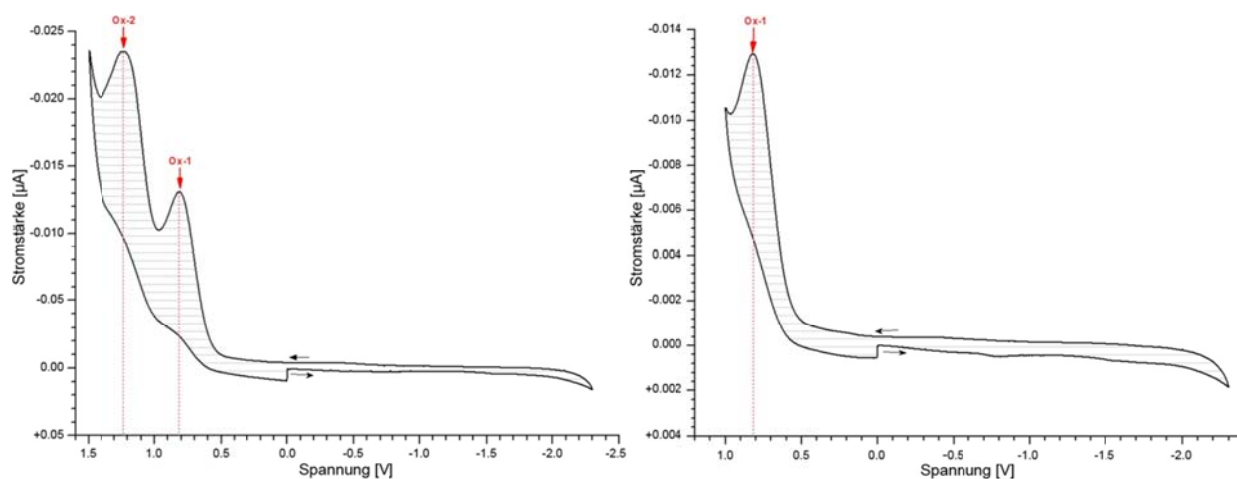


Abb. 5.45 Cyclovoltammogramme von Komplex **10** (Lösungsmittel: THF; Scanrate: 200 [mV/s]).

Weiterhin wurden für verschiedene erwartete Strukturen die ^{57}Fe -Mößbauerparameter *Isomerieverschiebung* I.S., *Quadrupolaufspaltung* Q.S. und der *Asymmetrieparameter* η mit DFT-Methoden berechnet, um eine Strukturzuordnung vorzunehmen. Die Ergebnisse dieser DFT-Studie werden in Abschnitt 5.6.4 vorgestellt.

Bei dem linken in Abb. 5.45 gezeigten Cyclovoltammogramm wurden beide Oxidationen (mit $\text{Ox}_1=0.8\text{ V}$ und $\text{Ox}_2=1.2\text{ V}$ gekennzeichnet) durchlaufen, während in dem rechten gezeigten Cyclovoltammogramm nur die erste Oxidation ($\text{Ox}_1=0.8\text{ V}$) angefahren wurde.

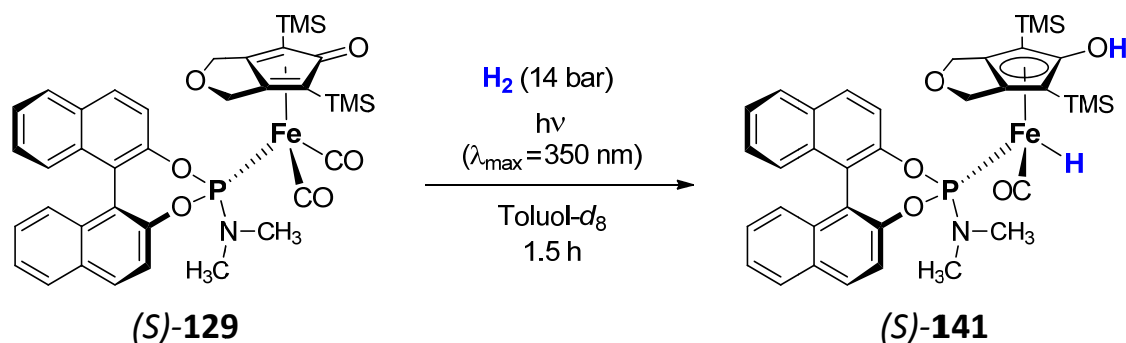
5.5.2 ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Katalysators (*S*)-141

Abb. 5.46 Generierung des mit Wasserstoff beladenen Katalysators (*S*)-141 durch Bestrahlung unter Wasserstoffatmosphäre zur anschließenden NMR-spektroskopischen Analyse. Dieser Versuch wurde von *Herrn Sebastian Reichau* durchgeführt.

Um die Katalysatorbildung *in situ* nachzuweisen wurde der chirale Präkatalysator (*S*)-129 unter Wasserstoffatmosphäre mit UV-Licht ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) bestrahlt (Abb. 5.46) und die resultierende Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch untersucht. In Abb. 5.47 ist die Hydridregion der aufgenommenen ^1H - und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren gezeigt. Dieser Versuch wurde von *Herrn Sebastian Reichau* durchgeführt.

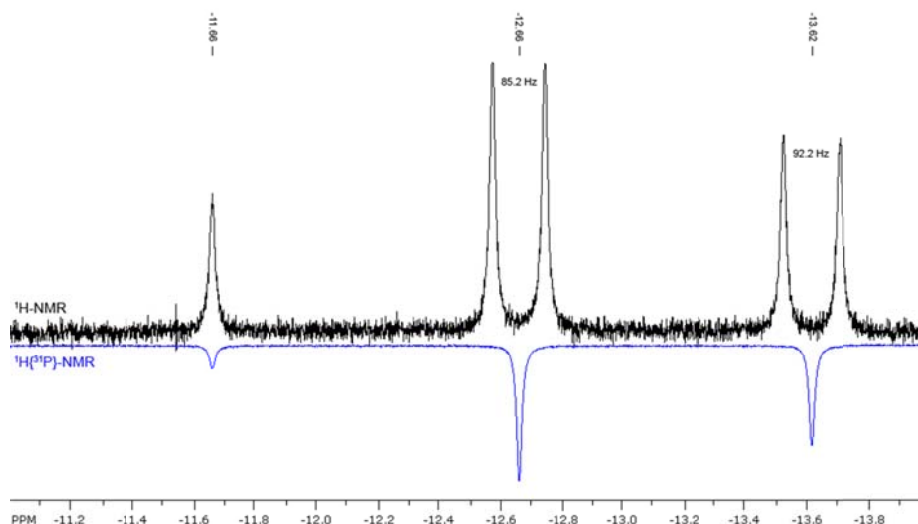


Abb. 5.47 Die Hydridregion des von der in Abb. 5.46 beschriebenen Reaktionsmischung aufgenommenen ^1H - (schwarz) und $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrums (blau, zur besseren Übersicht umgekehrt phasiert; in Toluol- d_8 ; $T = 198 \text{ K}$; $\nu = 500.1 \text{ MHz}$). Die angegebenen Kopplungen sind $^2J_{\text{P-H}}$ -Kopplungen. Dieser Spektren wurden von *Herrn Sebastian Reichau* aufgenommen.

5.6 Theoretische Untersuchungen der Reaktionsmechanismen mit DFT-Methoden

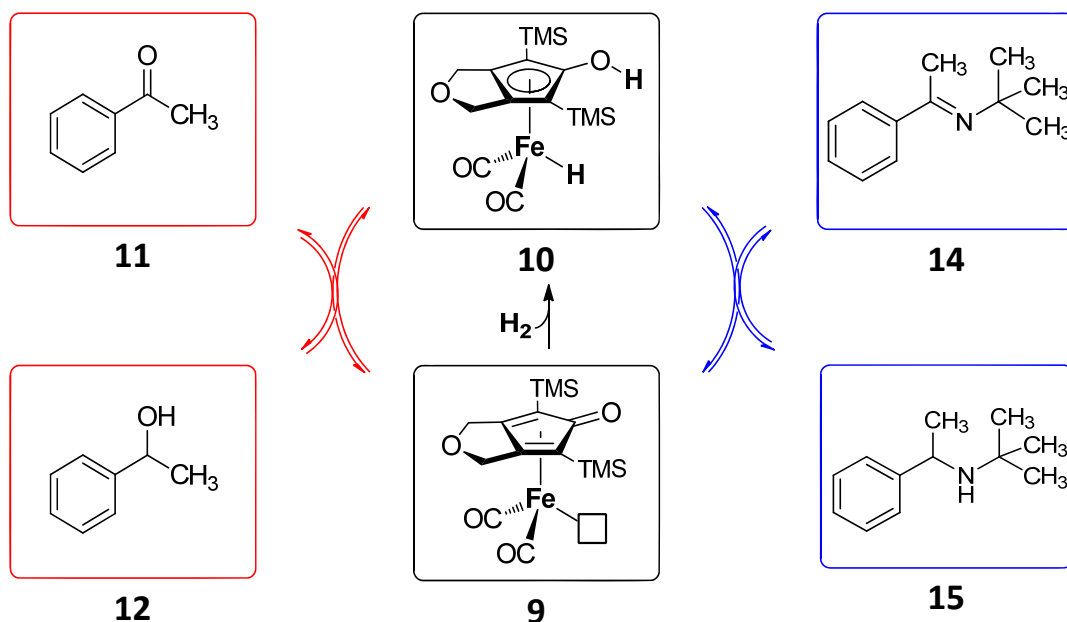


Abb. 5.48 Mittels dichtefunktionaltheoretischer Methoden wurden die folgenden Reaktionsmechanismen untersucht: 1. Wasserstoffaufnahme von 9 zu 10 (schwarz), 2. Hydrierung von Acetophenon 11 zu 1-Phenyl-ethanol 12 (rot), 3. Hydrierung des Imins 14 zum Amin 15 (blau).

Die an der Wasserstoffaktivierung durch den Eisenkomplex 9 und an der Übertragung des Wasserstoffes von dem hierbei gebildeten Komplex 10 auf ungesättigte Verbindungen (Ketone und Imine) beteiligten Prozesse wurden mittels dichtefunktionaltheoretischer Rechnungen untersucht. Als Substrate wurden für die Rechnungen Acetophenon 11 und das Imin 14 gewählt, welche in den praktischen Arbeiten erfolgreich mit dem Katalysator 10 hydriert wurden (Abb. 5.48). Die Rechnungen wurden unter Verwendung des quantenmechanischen Programmpaketes *Gaussian 03*^[79] auf Hochleistungsrechnern des *Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln* (RRZK), größtenteils auf dem symmetrischen Multiprozessorsystem *Altix1*, durchgeführt.

Es wurde das beschränkte *Becke 3-Parameter Austauschfunktional* (R-B3LYP) mit dem *Split-Valence* Basissatz 6-31g(d,p) für alle Atome ausser dem Eisenatom, und dem *Stuttgart-Dresden*-(SDD)-Pseudopotential mit dem Basissatz MDF10 mit Standardparametern für das Eisenatom verwendet. Lokalisierte stationäre Punkte (Minima und Übergangszustände) wurden mittels Frequenzanalysen verifiziert. Die Energien der so lokalisierten stationären Punkte wurden mittels *Single-Point* Rechnungen unter Berücksichtigung von Lösemiteleinflüssen (Toluol; $\epsilon = 2.3741$) unter Verwendung eines Kontinuummodells (C-PCM) berechnet.^[80-81] Wo

es zum Vollenden der Rechnungen erforderlich war, wurden bei diesen Rechnungen unter Verwendung des *Gaussian 03*^[79]-Schlüsselwortes „*SphereOnH*“ individuelle Hohlräume um die im Transfer befindlichen Wasserstoffatome platziert. In den *Single-Point* Rechnungen wurden alle Atome außer Eisenatomen durch das R-B3LYP Funktional mit dem Basissatz 6-311**g(d,p), und die Eisenatome erneut durch das SDD-Pseudopotential mit dem Basissatz MDF10 und Standardparametern beschrieben. Durch Verfolgung der intrinsischen Reaktionskoordinaten der Übergangszustände wurde verifiziert, dass die lokalisierten Übergangszustände tatsächlich die berechneten Minima ineinander überführen. Die Stabilität der zugrundeliegenden Wellenfunktionen wurde unter Verwendung des *Gaussian 03*^[79]-Schlüsselwortes „*stable*“ und durch Inspektion der Orbitalpopulationen verifiziert.

In den folgenden Abschnitten sind die Geometrien der lokalisierten stationären Punkte für die in Abb. 5.48 (S. 81) schematisch gezeigten Umwandlungen dargestellt. Tabellen mit Atomkoordinaten, sowie absolute Energien aller Strukturen und Frequenzen der negativen imaginären Schwingungen (bei Übergangszuständen) finden sich im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7).

5.6.1 DFT-Studien der Wasserstoffaufnahme von Komplex 9

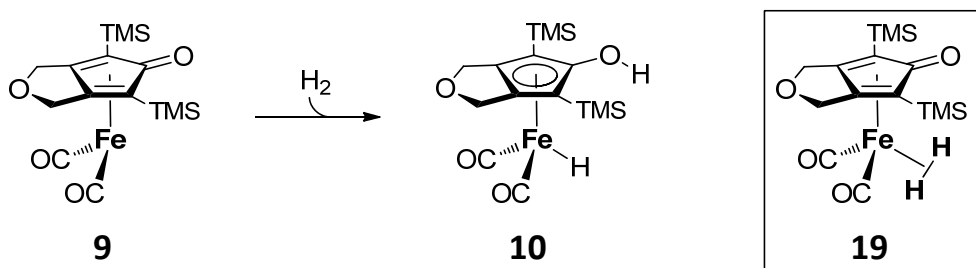


Abb. 5.49 Wasserstoffaufnahme von Verbindung **9** zu Komplex **10** und der nicht-klassische Diwasserstoffkomplex **19**.

Für den dehydrogenierten Eisendicarbonylkomplex **9** und den hydrogenierten Eisenhydridkomplex **10** wurden die in Abb. 5.50 (S. 83) gezeigten Geometrien berechnet. Weiterhin stellt der ebenfalls gezeigte nicht-klassische Diwasserstoffkomplex **19** ein Minimum dar.

Für den Prozess der eigentlichen Wasserstoffaufnahme wurden drei alternative Übergangszustände lokalisiert. Der erste Übergangszustand führt in einem Schritt ohne Ausbildung eines vorgelagerten Minimums zum hydrogenierten Produkt **10**. In den anderen beiden lokalisierten Übergangszuständen ist noch je ein Alkohol- bzw. Aminmolekül an der Wasserstoffspaltung beteiligt. Für die Übergangszustände der alkohol- beziehungsweise der aminkatalysierten Wasserstoffaufnahme wurden durch Verfolgung der intrinsischen Reaktionskoordinaten den

Übergangszuständen vor- beziehungsweise nachgelagerte Minima lokalisiert. Die Geometrien der Übergangszustände und der lokalisierten Minima sind in den Abbildungen Abb. 5.50 bis Abb. 5.54 auf dieser und den folgenden Seiten gezeigt.

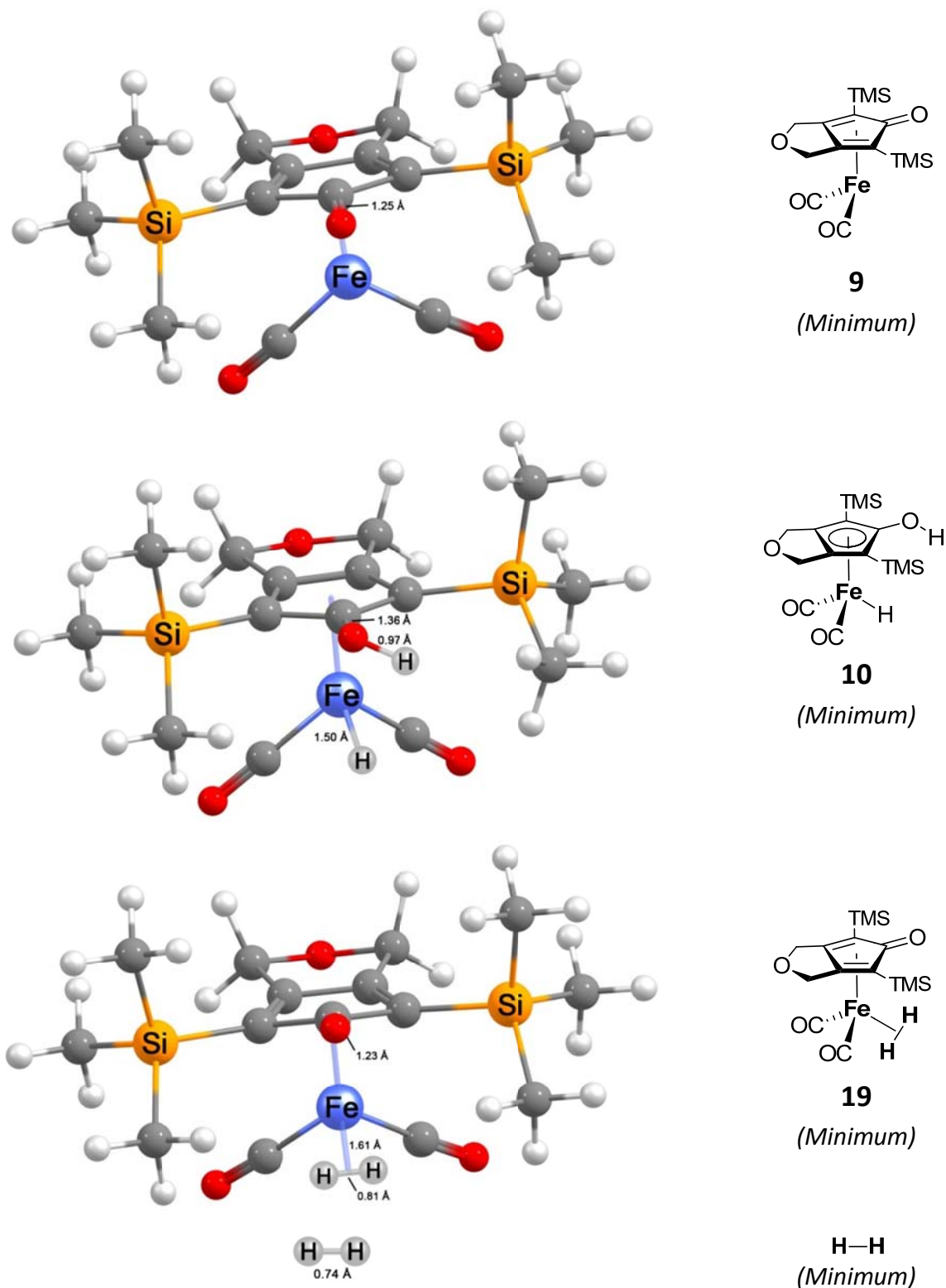


Abb. 5.50 Bilder der Geometrien der mit DFT-Methoden für die Gasphase optimierten stationären Punkte **9**, **10** und **19** sowie für das Wasserstoffmolekül. Ausgewählte Bindungslängen sind angegeben. Atomkoordinaten und absolute Energien sind im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7) angegeben.

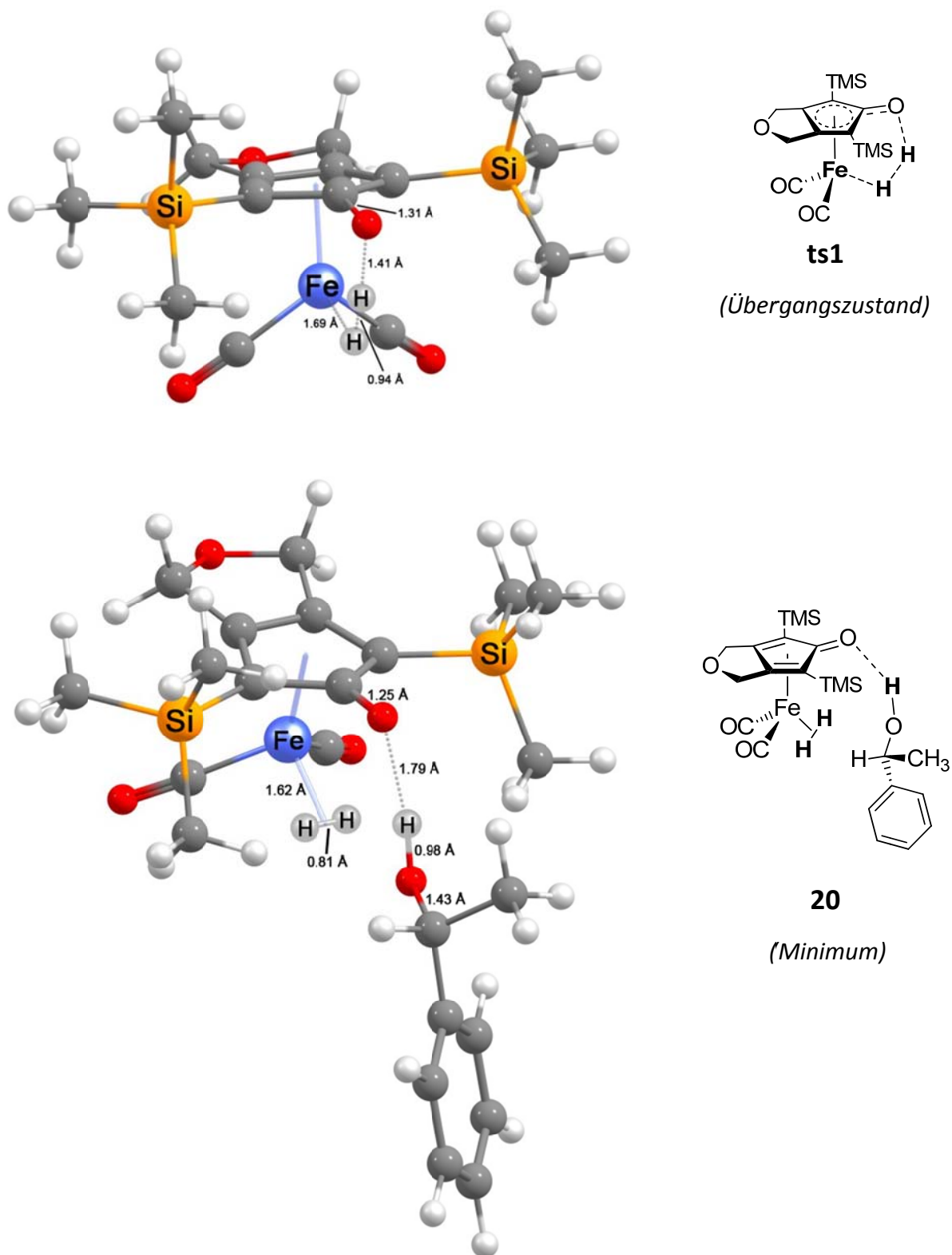


Abb. 5.51 Bilder der Geometrien des mit DFT-Methoden für die Gasphase optimierten Übergangszustandes **ts1** und des Minimums **20**. Ausgewählte Bindungslängen sind angegeben. Atomkoordinaten, absolute Energien sowie die Wellenzahl der negativen imaginären Schwingung des Übergangszustandes sind im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7) angegeben.

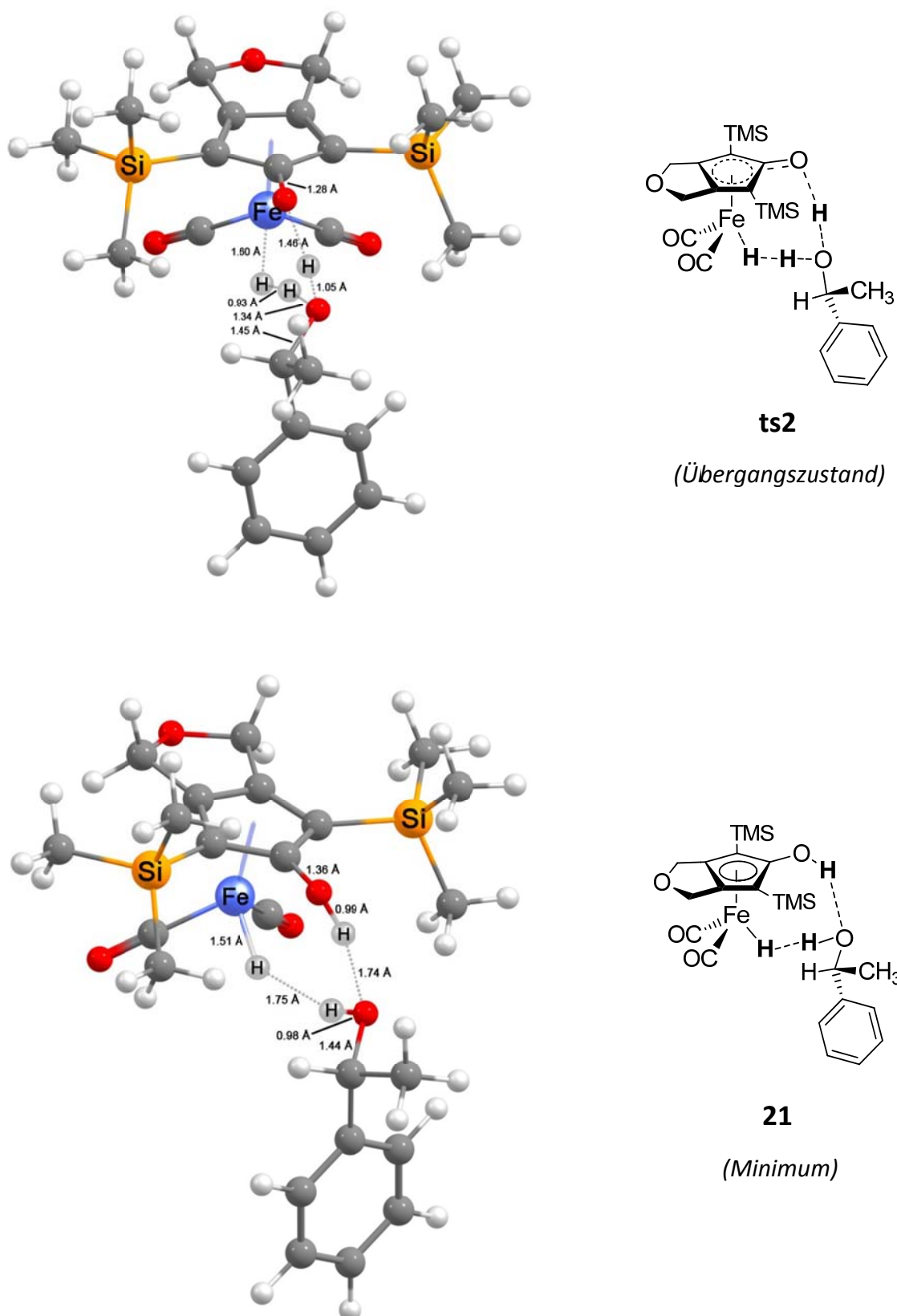


Abb. 5.52 Bilder der Geometrien des mit DFT-Methoden für die Gasphase optimierten Übergangszustandes **ts2** und des Minimums **21**. Ausgewählte Bindungslängen sind angegeben. Atomkoordinaten, absolute Energien sowie die Wellenzahl der negativen imaginären Schwingung des Übergangszustandes sind im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7) angegeben.

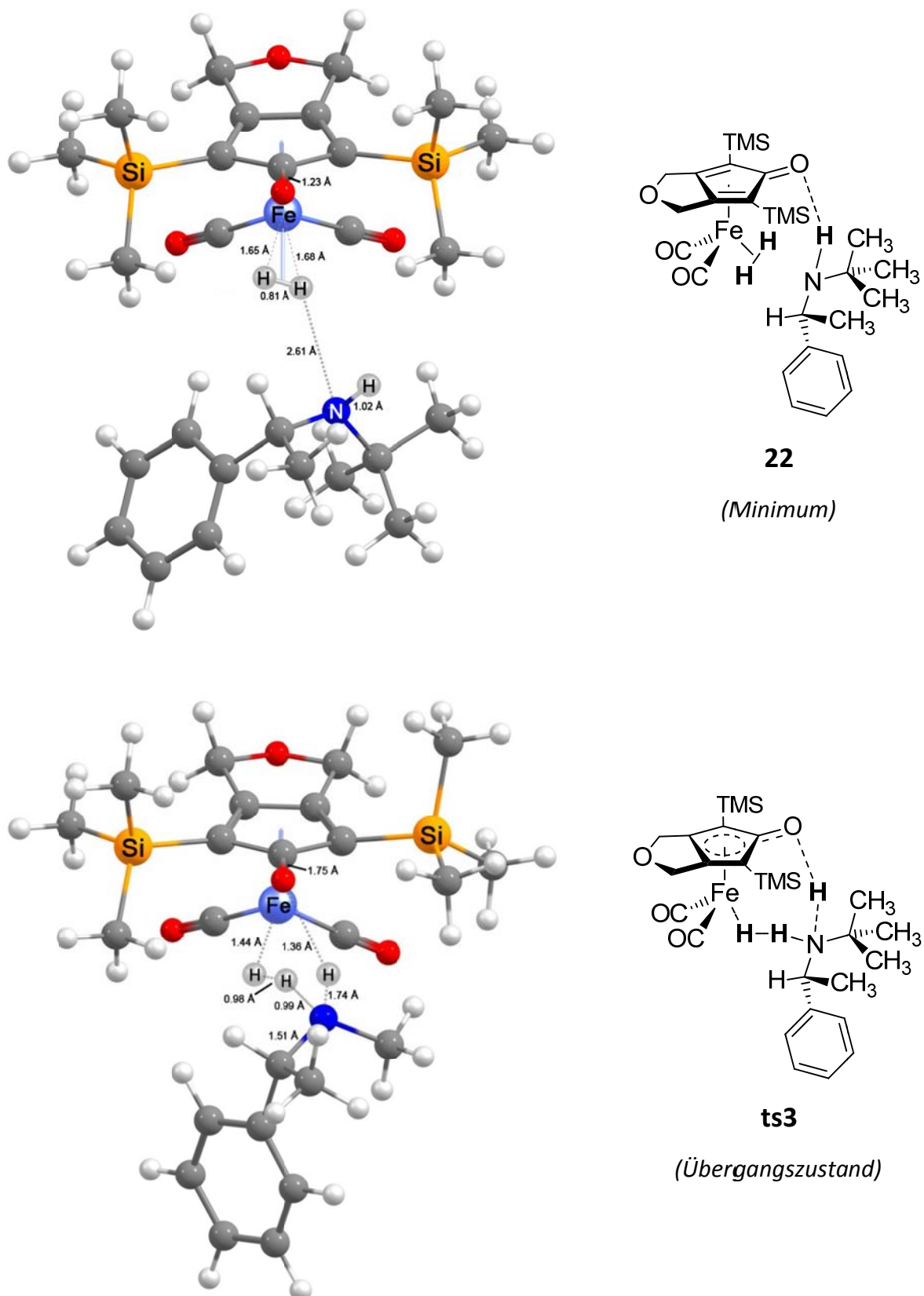


Abb. 5.53 Bilder der Geometrien des mit DFT-Methoden für die Gasphase optimierten Minimums **22** und des Übergangszustandes **ts3**. Ausgewählte Bindungslängen sind vermerkt. Atomkoordinaten, absolute Energien sowie die Wellenzahl der negativen imaginären Schwingung des Übergangszustandes sind im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7) angegeben.

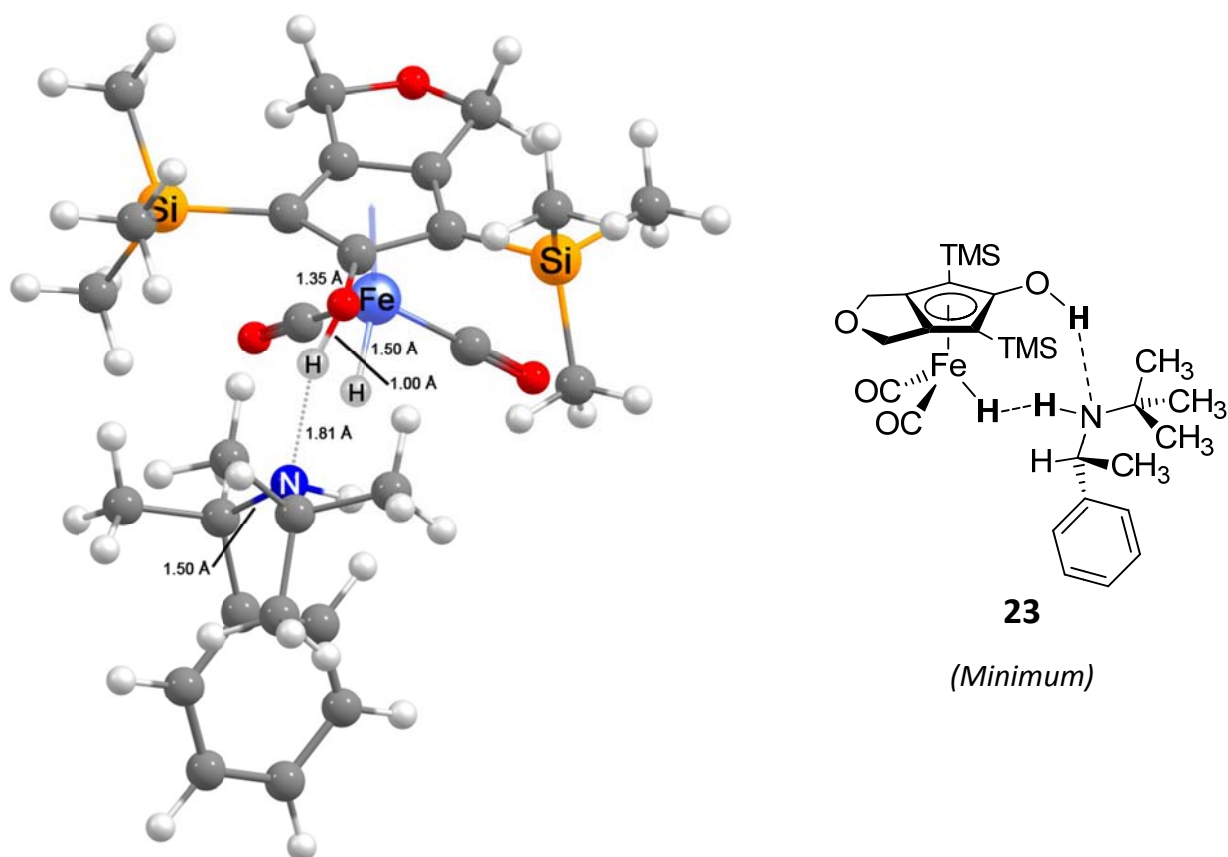


Abb. 5.54 Bild der Geometrie des mit DFT-Methoden für die Gasphase optimierten Minimums **23**. Ausgewählte Bindungslängen sind vermerkt. Atomkoordinaten und die absolute Energie sind im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7) angegeben.

5.6.2 Ergebnisse der DFT-Studien der Carbonyl-Hydrierung

Der sich aus den berechneten Strukturen ergebende Reaktionsmechanismus der Hydrierung von Acetophenon **11** durch den Eisenhydridkomplex **10** ist in Abb. 5.55 zusammengefasst. Der Mechanismus verläuft in einem Schritt über den Übergangszustand **ts4**. Das Minimum **24** ist diesem Übergangszustand vorgelagert, das Minimum **25** wird nach dem Durchlaufen von **ts4** eingenommen. Die Dissoziation des Komplexes liefert den Alkohol **12** und den Eisendicarbonylkomplex **9**. Berechnet wurde der zum (*S*)-konfigurierten Alkohol (*S*)-**12** führende Reaktionspfad. Außerdem wurde ein weiterer Produkt-Katalysator-Komplex **26** zwischen 1-Phenyl-ethanol **12** und der Eisenverbindung **9** mit anderem Bindungsmodus als in Komplex **25** lokalisiert. Bilder der berechneten Geometrien sind in Abb. 5.56 (S. 89), Abb. 5.57 (S. 90) und Abb. 5.58 (S. 91) gezeigt.

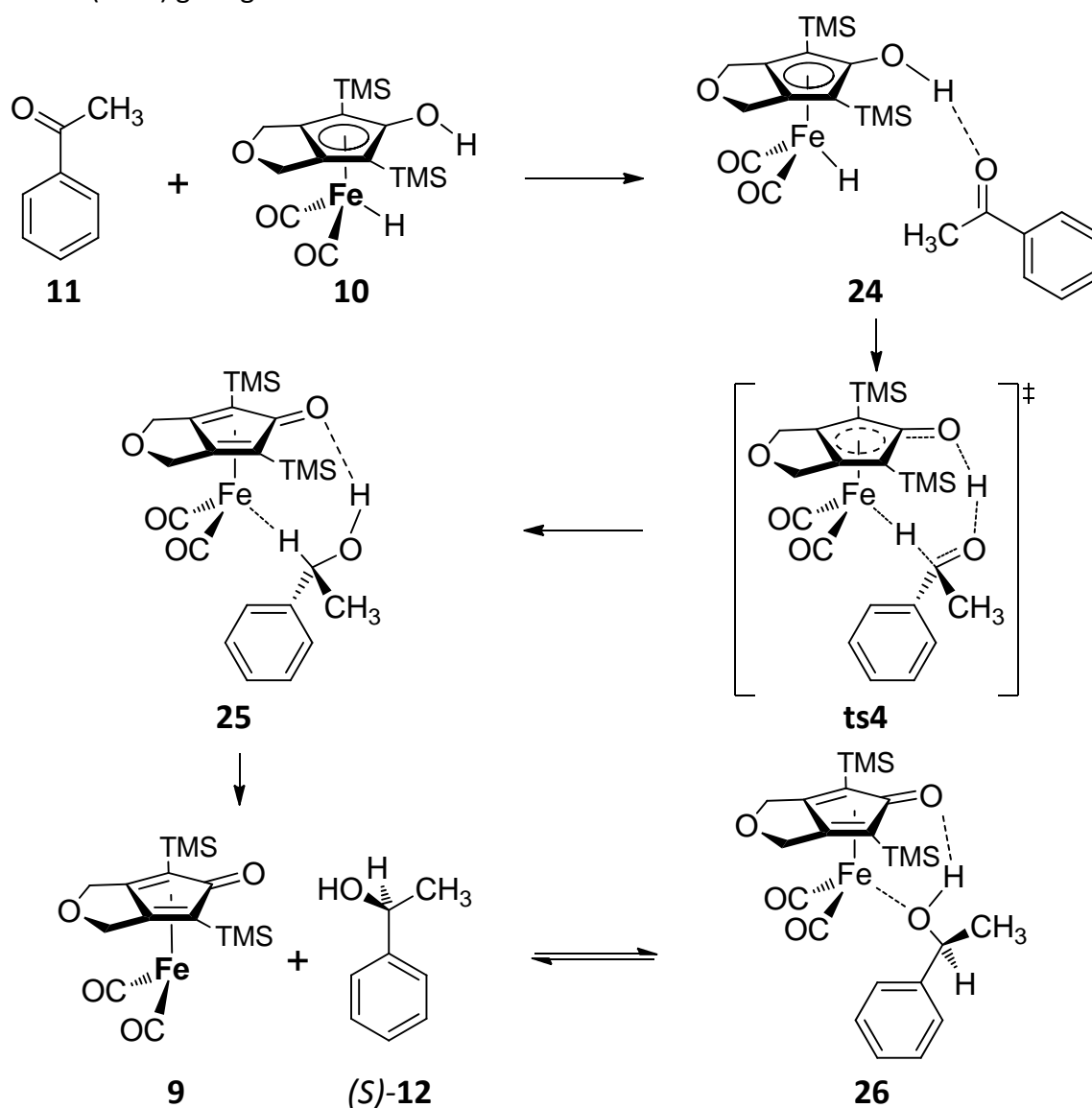


Abb. 5.55 Lewisstrukturen der mit DFT-Methoden berechneten stationären Punkte auf dem Reaktionspfad der Hydrierung von Acetophenon **11** durch Eisenkomplex **10**.

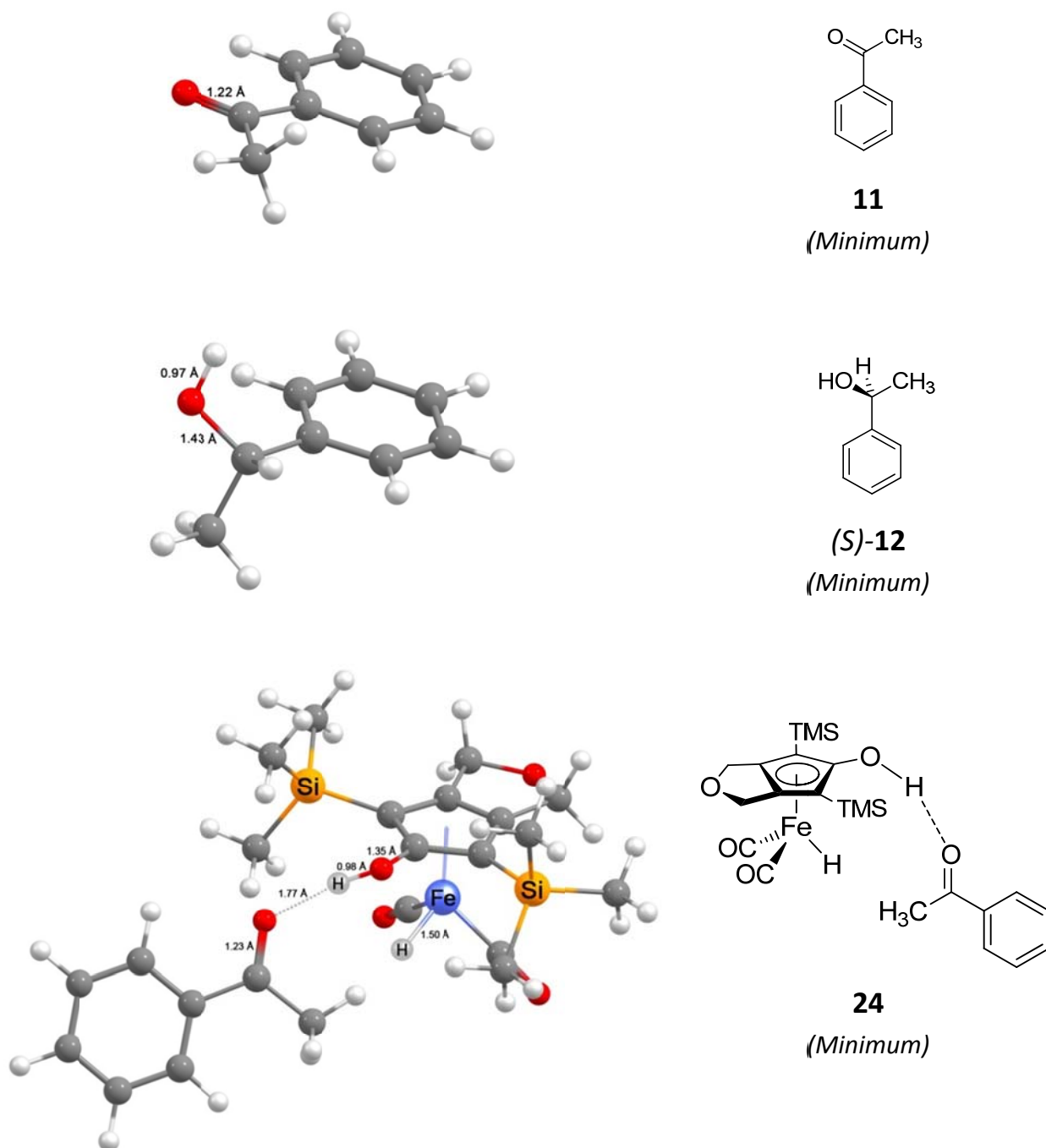
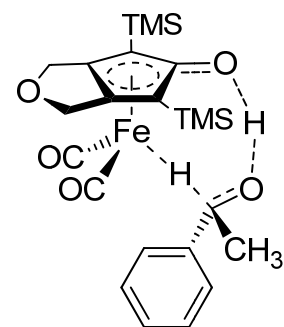
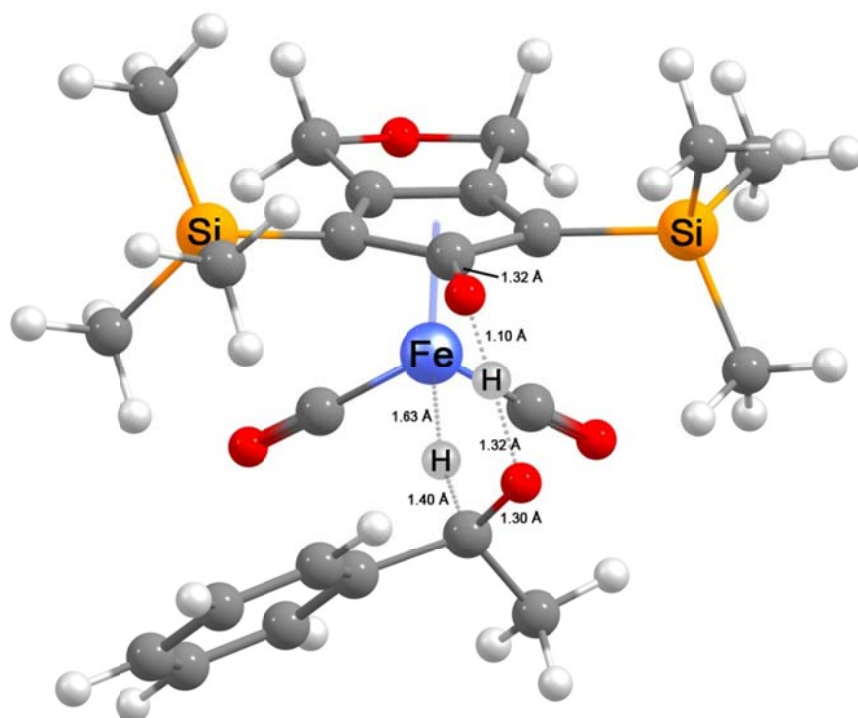
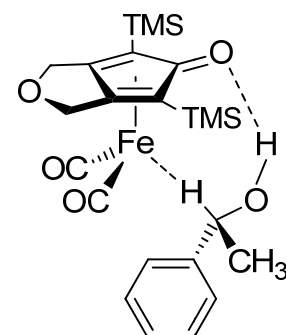
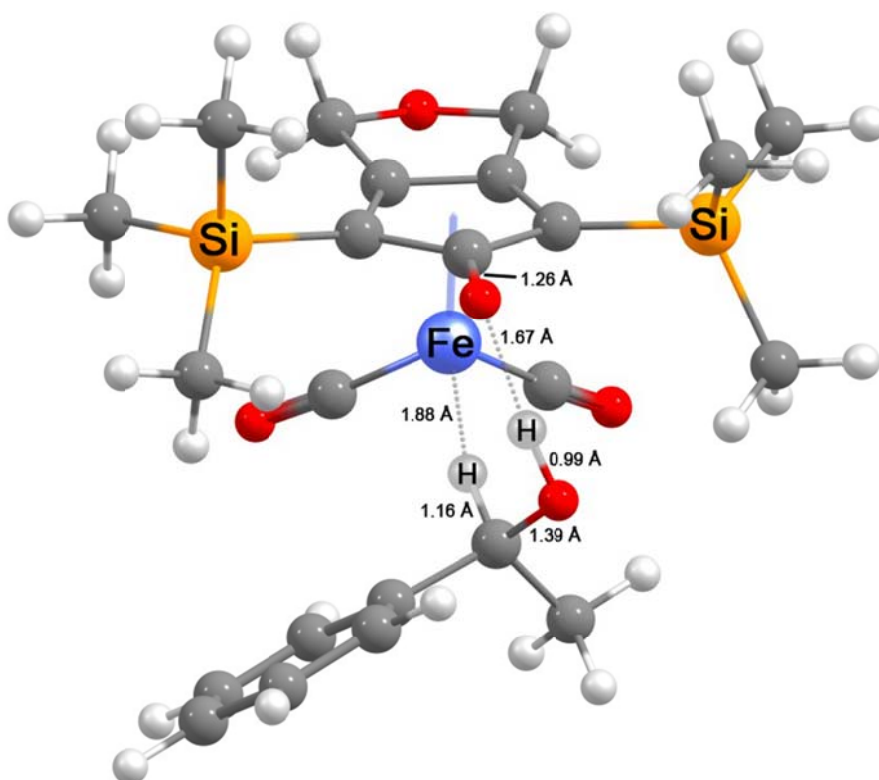


Abb. 5.56 Bilder der mit DFT-Methoden für die Gasphase optimierten Geometrien von Acetophenon **11**, (*S*)-1-Phenylethanol **12** und des Adduktes **24**. Ausgewählte Bindungslängen sind angegeben. Atomkoordinaten und absolute Energien sind im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7) angegeben.



ts4

(Übergangszustand)



25

(Minimum)

Abb. 5.57 Bilder der mit DFT-Methoden für die Gasphase optimierten Geometrien des Übergangszustandes **ts4** und des Komplexes **25**. Ausgewählte Bindungslängen sind angegeben. Atomkoordinaten und absolute Energien sowie die Wellenzahl der negativen imaginären Schwingung des Übergangszustandes **ts4** sind im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7) angegeben.

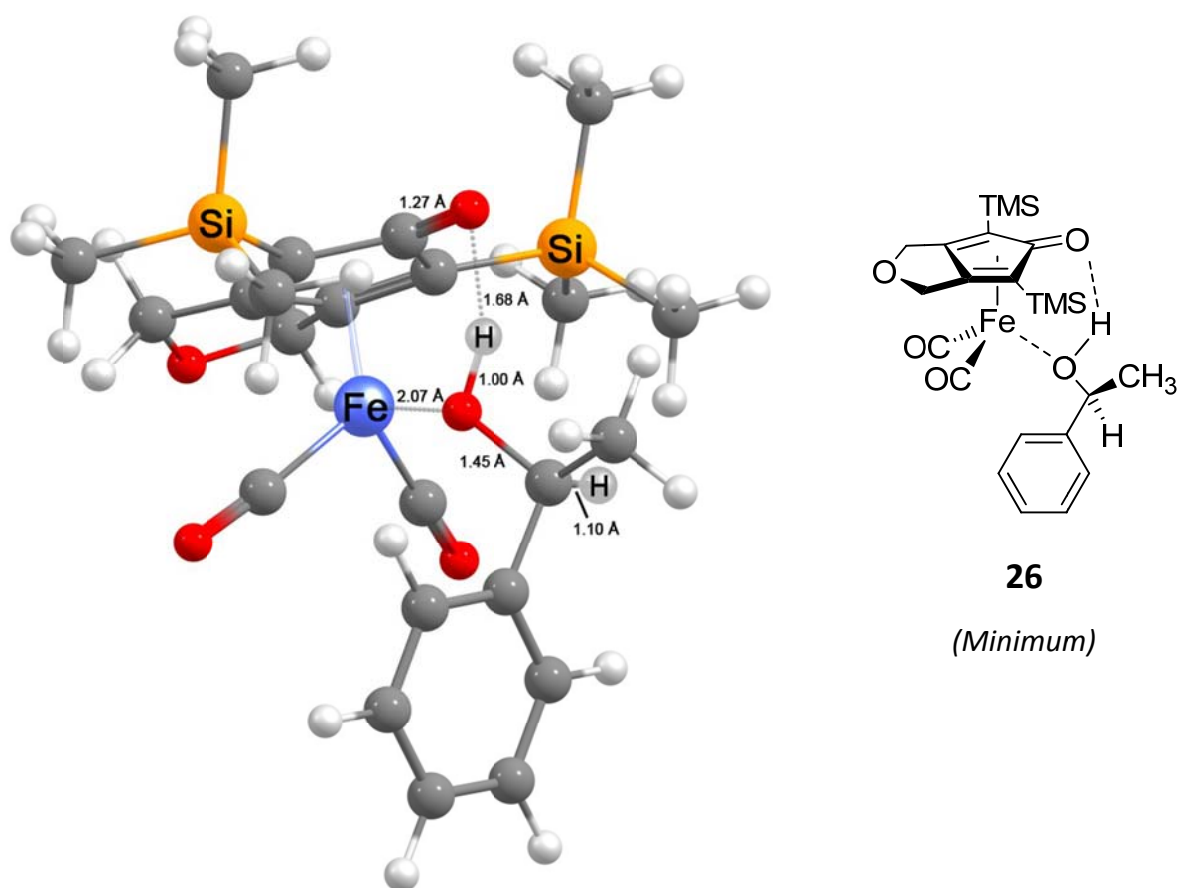


Abb. 5.58 Bild der mit DFT-Methoden für die Gasphase bestimmten Geometrie des Komplexes **26**. Ausgewählte Bindungslängen sind angegeben. Atomkoordinaten und absolute Energie sind im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7) angegeben.

5.6.3 DFT-Studien der Imin-Hydrierung

Der Mechanismus der Hydrierung des Imins **14** durch den Katalysator **10** ist den durchgeführten DFT-Rechnungen zufolge ein über zwei Übergangszustände **ts5** und **ts6** verlaufender Prozess (Abb. 5.59). Nach Ausbildung des Substrat-Katalysatorkomplexes **27** findet zunächst in **ts5** der Transfer des Hydroxyl-Wasserstoffatoms O-H auf das Iminstickstoffatom statt. Danach wird das Minimum **28** (eine Iminiumspezies) gebildet, von dem ausgehend, in einem zweiten Übergangszustand **ts6**, nun das an das Eisenatom gebundene Wasserstoffatom Fe-H auf das Iminkohlenstoffatom N=C übertragen wird. Die Abspaltung des Amins **15** aus dem entstandenen Addukt **29** vervollständigt die Reaktion. Die Geometrien an den berechneten stationären Punkten sind in Abb. 5.60 (S. 93), Abb. 5.61 (S. 94) und Abb. 5.62 (S. 95) dargestellt.

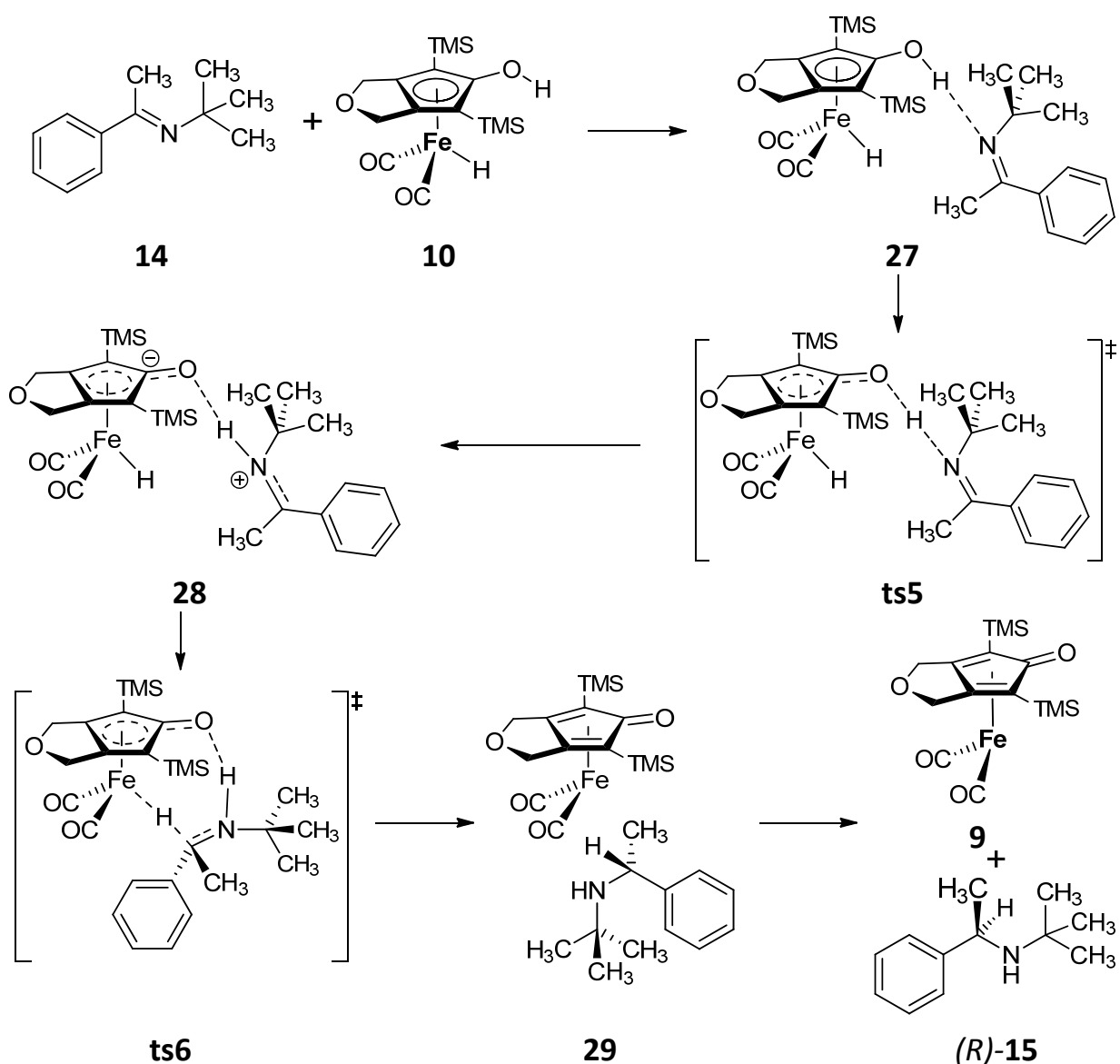


Abb. 5.59 Lewisstrukturen der mit DFT-Methoden berechneten stationären Punkte auf dem Reaktionspfad der Hydrierung des Imins **14** durch Eisenkomplex **10**.

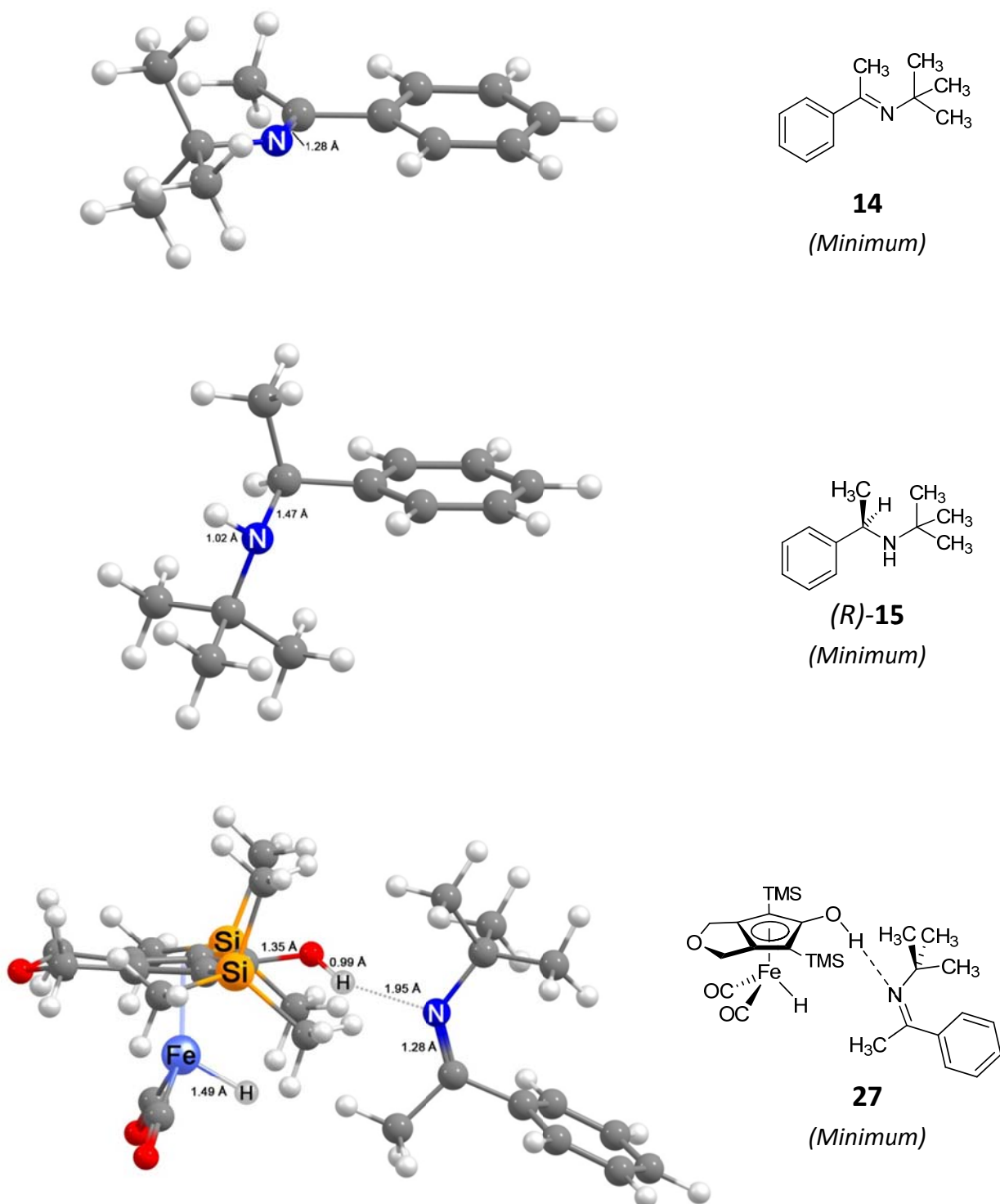


Abb. 5.60 Bilder der mit DFT-Methoden für die Gasphase optimierten Geometrien des Imins **14**, des Amins **(R)-15** und des Substrat-Katalysatorkomplexes **27**. Ausgewählte Bindungslängen sind angegeben. Atomkoordinaten und absolute Energien sind im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7) angegeben.

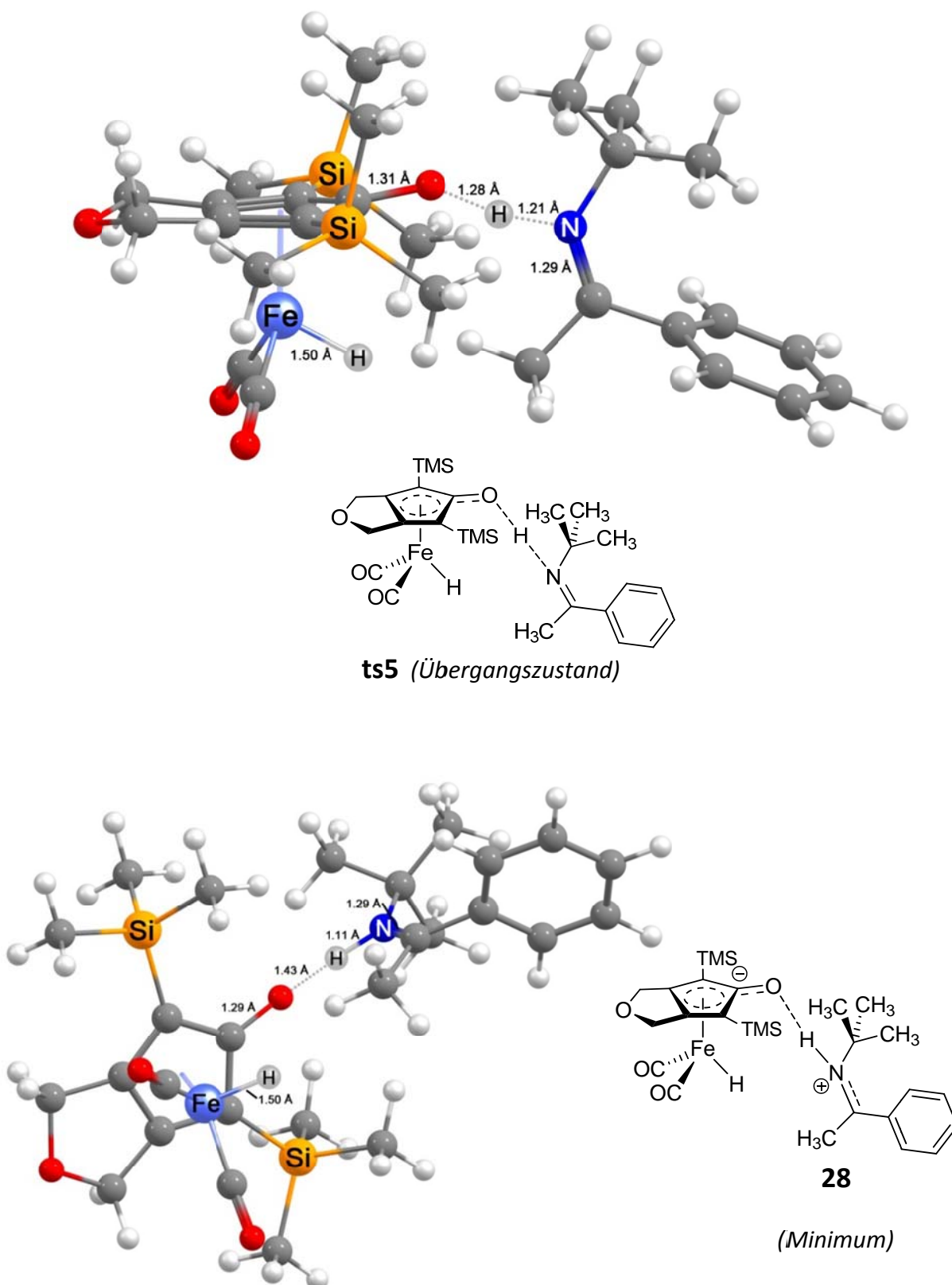


Abb. 5.61 Bilder der mit DFT-Methoden für die Gasphase optimierten Geometrien des Übergangszustandes **ts5** und der Iminiumspezies **28**. Ausgewählte Bindungslängen sind angegeben. Atomkoordinaten, absolute Energien und die Wellenzahl der negativen imaginären Schwingung des Übergangszustandes **ts5** sind im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7) angegeben.

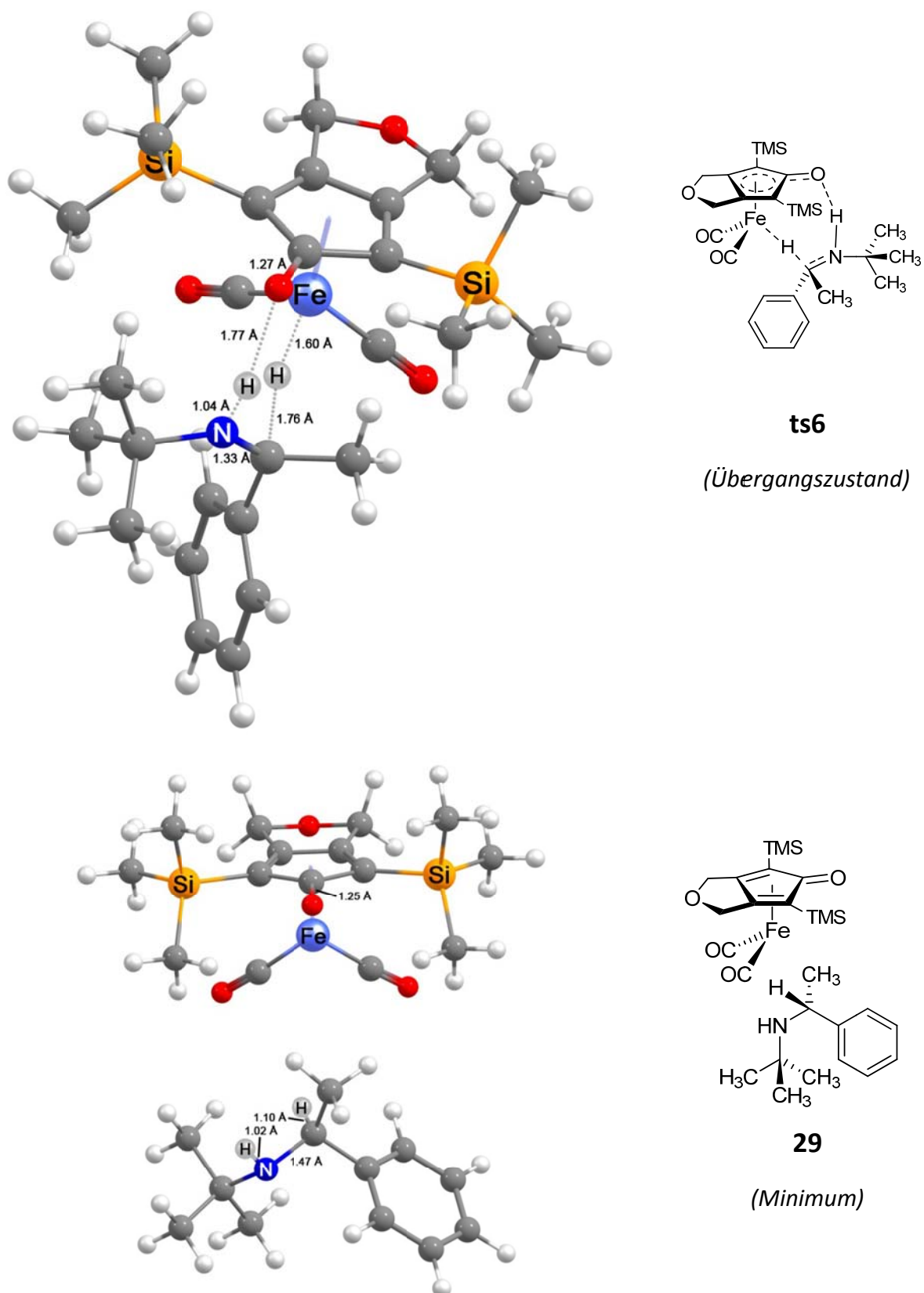


Abb. 5.62 Bilder der mit DFT-Methoden für die Gasphase optimierten Geometrien des Übergangszustandes **ts6** und des Minimums **29**. Ausgewählte Bindungslängen sind angegeben. Atomkoordinaten, absolute Energien und die Wellenzahl der negativen imaginären Schwingung des Übergangszustandes **ts6** sind im Experimentellen Teil (Abschnitt 8.7) angegeben.

5.6.4 DFT-Studien der ^{57}Fe -Mößbauerereigenschaften

Um den in Abschnitt 5.5.1 beschriebenen ^{57}Fe -Mößbauerspektren Strukturen zuordnen zu können, wurden die *Isomerieverschiebungen* *I.S.*, die *Quadrupolaufspaltungen* *Q.S.* und die *Asymmetrieparameter* η für die erwarteten Strukturen mit DFT-Methoden berechnet und mit den experimentell bestimmten Werten verglichen.

Hierzu wurden zunächst die Geometrien der in Betracht gezogenen Strukturen **10**, **9**, **142** und **143** mit DFT-Methoden unter Verwendung des B3LYP-Hybridfunktionals und des Basissatzes 6-31G(d,p) für alle Atome in der Gasphase mit dem Programmpaket *Gaussian 03*^[79] optimiert. Die so optimierten Geometrien wurden mittels Frequenzanalysen verifiziert und anschließend die ^{57}Fe -Mößbauerparameter in nicht-relativistischen *Single-Point*-Rechnungen mit dem Programm *ORCA* Version 2.6, Rev. 35^[82] unter Verwendung des B3LYP-Hybridfunktionals und der Basissätze CD(PPP)^[83] für Eisenatome und SV(P) für alle anderen Atome berechnet. Die *Isomerieverschiebung* *I.S.* wurde aus der Elektronendichte am Metallzentrum berechnet, wie in der Literatur beschrieben.^[84] In Abb. 5.63 und Abb. 5.64 (S. 97) sind die berechneten Komplexgeometrien und ^{57}Fe -Mößbauerparameter aufgeführt.

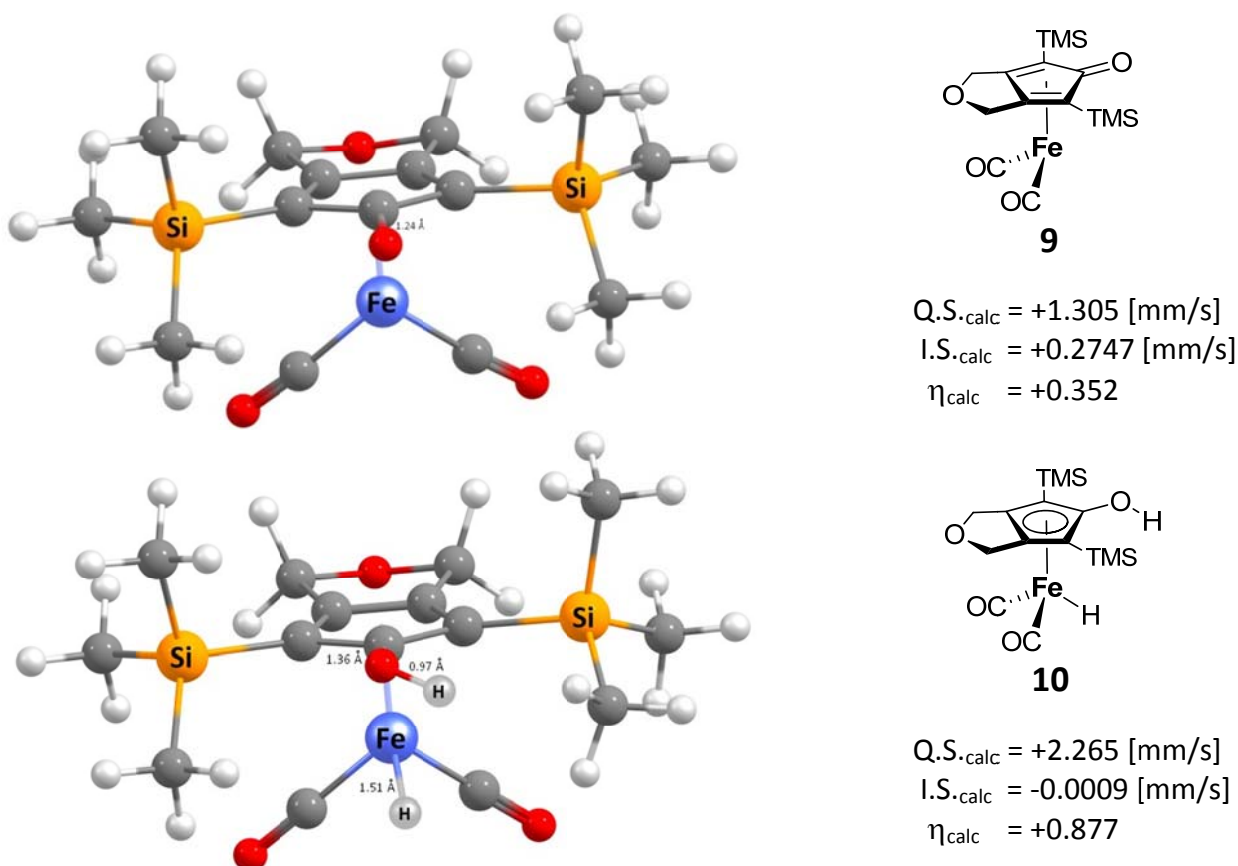
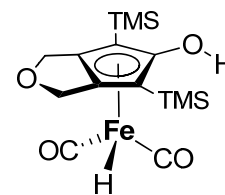
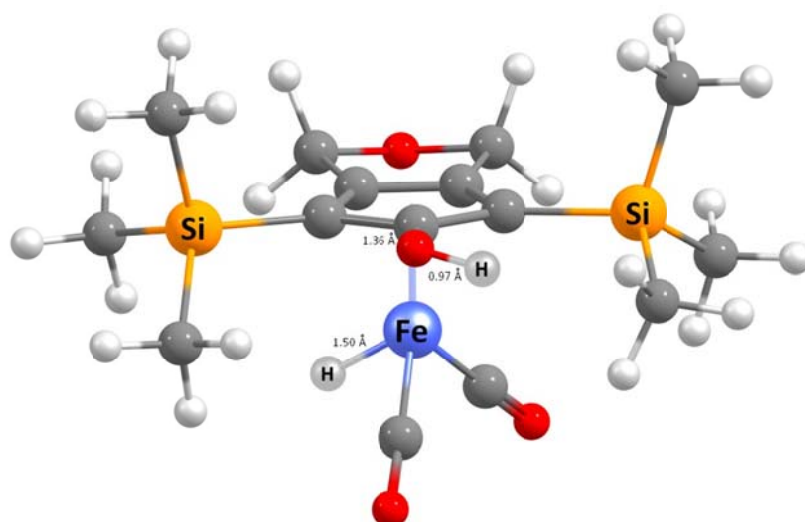


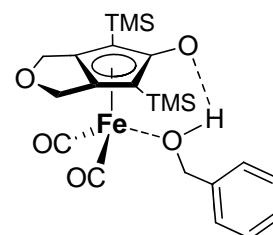
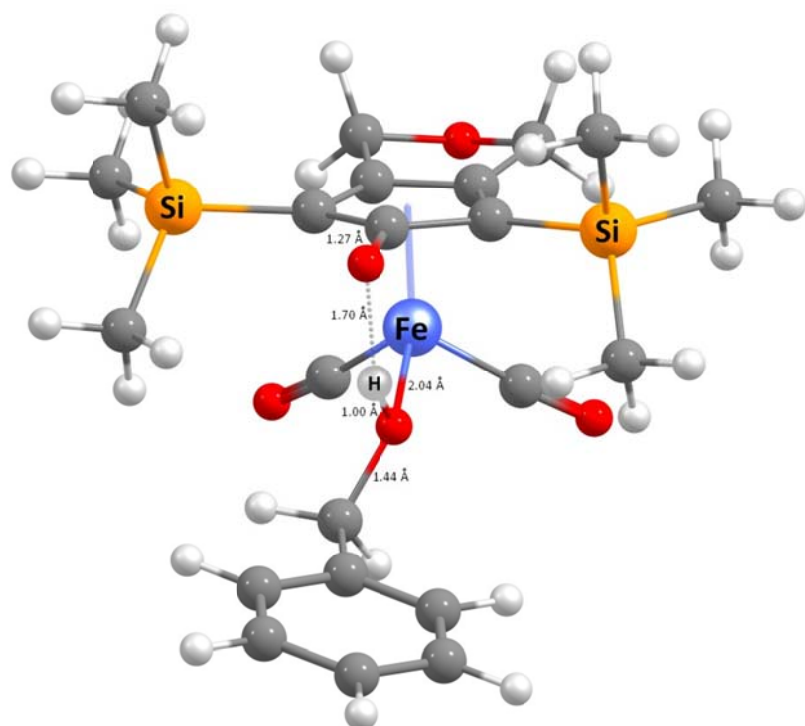
Abb. 5.63 Bilder der berechneten Geometrien und berechnete ^{57}Fe -Mößbauerparameter des dehydrogenierten Eisenkomplexes **9** (oben) und des hydrogenierten Eisenkatalysators **10** (unten). (I.S.: Isomerieverschiebung; Q.S.: Quadrupolaufspaltung; η : Asymmetrieparameter). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben.

**142**

$Q.S_{calc} = +2.056$ [mm/s]

$I.S_{calc} = +0.2056$ [mm/s]

$\eta_{calc} = +0.529$

**143**

$Q.S_{calc} = +1.333$ [mm/s]

$I.S_{calc} = +0.2041$ [mm/s]

$\eta_{calc} = +0.116$

Abb. 5.64 Bilder der berechneten Geometrien und berechnete ^{57}Fe -Mößbauerparameter des Rotationsisomers **142** (oben) des Katalysators **10** und des Adduktkomplexes **143** (unten). (I.S.: Isomerieverschiebung; Q.S.: Quadrupolaufspaltung; η : Asymmetrieparameter). Ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben.

6. Diskussion

6.1 Diskussion synthetischer Arbeiten

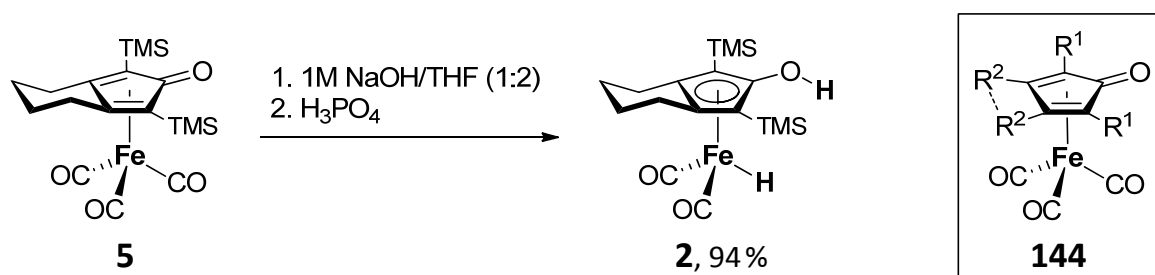


Abb. 6.1 Zu Projektbeginn in der Literatur verfügbare Informationen zur Synthese des Eisenhydrids **2** und die verallgemeinerte Komplexstruktur **144** (R^1, R^2 : variable Reste. R^2 kann verbrückend (gestrichelte Linie) oder nicht-verbrückend sein).^[48]

Ausgehend von der von *Knölker* publizierte Synthese des Eisentricarbonylkomplexes **5** und des bifunktionalen Eisenhydriddicarbonylkomplexes **2** (Abb. 6.1) wurde eine Vielzahl strukturell abgewandelter achiraler und chiraler Eisenkomplexe synthetisiert.^[48]

Es wurden verschiedene Strukturmerkmale der Eisentricarbonylkomplexe **144** variiert, um die Relevanz der jeweiligen Struktureigenschaften für die katalytische Aktivität und für die Selektivität zu untersuchen:

1. Die Reste R^1 am Cyclopentadienonliganden wurden variiert.
2. Die Substituenten R^2 am Cyclopentadienonliganden wurden modifiziert. Es wurden sowohl verbrückende als auch nicht-verbrückende Liganden verwendet.
3. Einzelne CO-Liganden am Eisen wurden gegen Phosphoramiditliganden ausgetauscht.

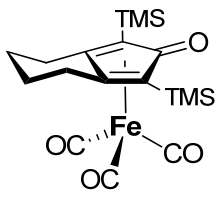
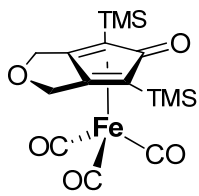
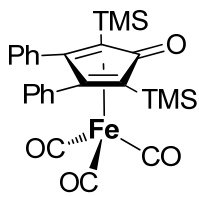
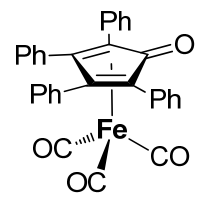
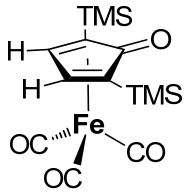
Die Synthesen und Strukturen der durch die ersten beiden Variationen synthetisierten achiralen Eisentricarbonylkomplexe werden in Abschnitt 6.1.1 diskutiert, die aus diesen generierten Eisenhydridkomplexe in Abschnitt 6.1.2.

Durch photochemisch oder chemisch induzierten CO-Ligandenaustausch wurden 3. zahlreiche chirale Eisenkomplexe hergestellt. Hierzu wurden die separat hergestellten chiralen Phosphoramiditliganden (Abschnitt 6.1.3) unter Bildung chiraler Phosphoramiditeisendicarbonylkomplexe (Abschnitt 6.1.4) an das Eisen komplexiert.

6.1.1 Achirale Eisentricarbonylkomplexe

Die Eisentricarbonylkomplexe **5** und **6** wurden auf der Grundlage von Literaturvorschriften, jedoch zusätzlich unter Kohlenstoffmonoxidatmosphäre in mittelmäßigen Ausbeuten aus Diinen und Eisenpentacarbonyl **57** synthetisiert (Tab. 2).^[46-47, 66] Weiterhin wurden die Eisentricarbonylkomplexe **7**, **111** und **8** hergestellt. Die beiden erstgenannten sind nicht literaturbekannt und der letztgenannte wurde bisher nur auf anderem Wege (als Nebenprodukt in 12% Ausbeute ausgehend von Eisenpentacarbonyl **57** und einem polycyclischen Cyclopentadienon)^[74] hergestellt. Diese Reaktionen wurden unter Schutzgas durchgeführt und die Eisentricarbonylkomplexe **7**, **111** und **8** in Ausbeuten von maximal 15% erhalten. In Tab. 2 sind die hergestellten achiralen Eisentricarbonylkomplexe systematisch aufgelistet.

Tab. 2 Übersicht über die synthetisierten achiralen Eisentricarbonylkomplexe. Für eine allgemeine Komplexstruktur unter Verwendung der Platzhalter R^1 und R^2 siehe Abb. 6.1, S. 98.

	$R^1 = \text{TMS}$	$R^1 = \text{Ph}$
$R^2 = \text{C}_4\text{H}_8$ (verbrückend)	 5 , 55 % (Lit. ^[3] : 57 %)	
$R^2 = \text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ (verbrückend)	 6 , 62 % (Lit. ^[66] : 85 %)	
$R^2 = \text{Ph}$	 111 , 7 %	 8 , 13 % (Lit. ^[74] : 12 %)
$R^2 = \text{H}$	 7 , 15 % (Lit. ^[46] : 69 %)	

Bei diesen Reaktionen handelt es sich um [2+2+1]-Cycloadditionen, welche unter Insertion eines Moleküls Kohlenstoffmonoxid erfolgen. Diese [2+2+1]-Cycloadditionen weisen Analogien zur *Pauson-Khand-Reaktion* auf, welche ursprünglich von *Pauson* und *Khand* unter Verwendung von Kobalt als katalytisch aktivem Metall beschrieben wurde.^[85]

Ein plausibler Reaktionsmechanismus für die durchgeführten Reaktionen ist in Abb. 6.2 gezeigt. Nach der Substitution zweier Carbonylliganden im Eisenpentacarbonyl **57** durch Alkine $R^1\equiv R^2$ (R^1 sei sterisch anspruchsvoller als R^2) findet im zweiten Schritt die Bindungsknüpfung der beiden Alkine zum Eisenheterozyklus **146** statt. Dabei sind die Reste R^1 der Bindungsknüpfungsstelle aus sterischen Gründen abgewandt. Die Insertion eines CO-Moleküls in eine der Metall-Kohlenstoffbindungen im dritten Schritt führt zum Sechsring **147**, aus welchem sich durch Bildung des Cyclopentadienons der Metallkomplex **144** bildet, in dem das Cyclopentadienon als Ligand des Eisens fungiert.

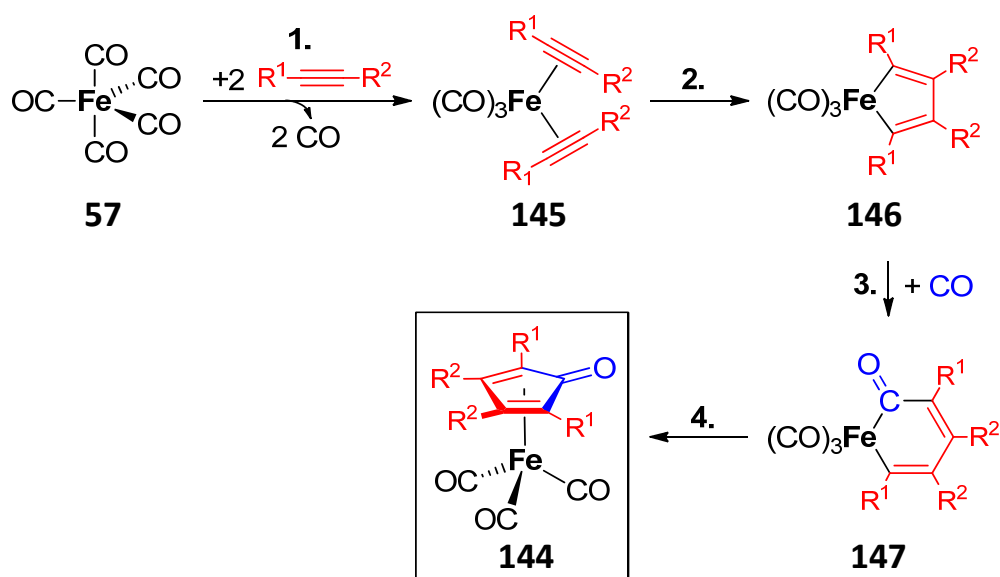


Abb. 6.2 Möglicher Mechanismus für die Bildung der Eisentricarbonylcyclopentadienonkomplexe **144**. R^1, R^2 : beliebige Reste, wobei R^1 einen größeren sterischen Anspruch besitzt als R^2 .

Die Reaktion kann sowohl unter Kohlenstoffmonoxidatmosphäre (**5**: 55% Ausbeute unter 7 bar CO; **6**: 62% Ausbeute unter 14 bar CO), als auch unter Schutzgasatmosphäre (**7**: 15%; **111**: 7%; **8**: 13%) durchgeführt werden. Eine künstliche Kohlenstoffmonoxidatmosphäre ist nicht zwingend erforderlich, da aus dem Eisenpentacarbonyl **57** im Verlauf der Reaktion zwei Moleküle Kohlenstoffmonoxid abgespalten werden (Abb. 6.2). Die deutlich höheren Ausbeuten bei Reaktionsführung unter Kohlenstoffmonoxidüberdruck zeigen allerdings, dass die Reaktion hierdurch begünstigt wird.

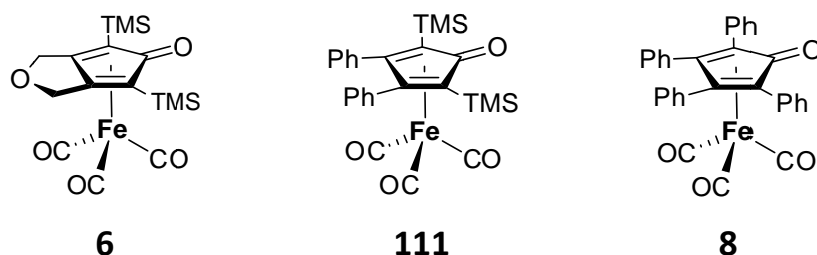


Abb. 6.3 Die röntgendiffraktometrisch untersuchten Eisentricarbonylkomplexe **6**, **111** und **8**.

Die von den Eisentricarbonylkomplexen **6**, **111** und **8** (Abb. 6.3) bestimmten Geometrien im Kristall bestätigen das erwartete Koordinationsmuster. In Abb. 6.4 ist stellvertretend für diese drei Kristallstrukturen (die sich in dieser Hinsicht nicht signifikant unterscheiden) die Koordinationssphäre des Metallatoms und die Geometrie des Cyclopentadienonfragmentes von Komplex **6** gezeigt. Das Carbonylkohlenstoffatom befindet sich 17° außerhalb der Cyclopentadienonringebene. Die Bindungslänge zwischen dem Carbonylkohlenstoffatom und dem Carbonylsauerstoffatom entspricht mit $d_{C-O}=1.24 \text{ \AA}$ der Bindungslänge einer klassischen Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung. Die benachbarten Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen sind mit $d_{C-C}=1.50 \text{ \AA}$ „echte“ Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen. Die Bindungslängen der drei verbleibenden Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen liegen mit $d_{C-C}=1.41\text{--}1.44 \text{ \AA}$ zwischen der Länge einer typischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung (1.54 \AA) und der Länge einer typischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung (1.34 \AA),^[4] was auf eine Delokalisierung der an den Mehrfachbindungen beteiligten Elektronen über diese vier Kohlenstoffatome hinweist (Abb. 6.4 rechts). Dieser Effekt ist auf die Präsenz des Eisenatoms zurückzuführen, das durch Ausbildung von Hin- und Rückbindungen die Elektronenumverteilung bewirkt.^[86]

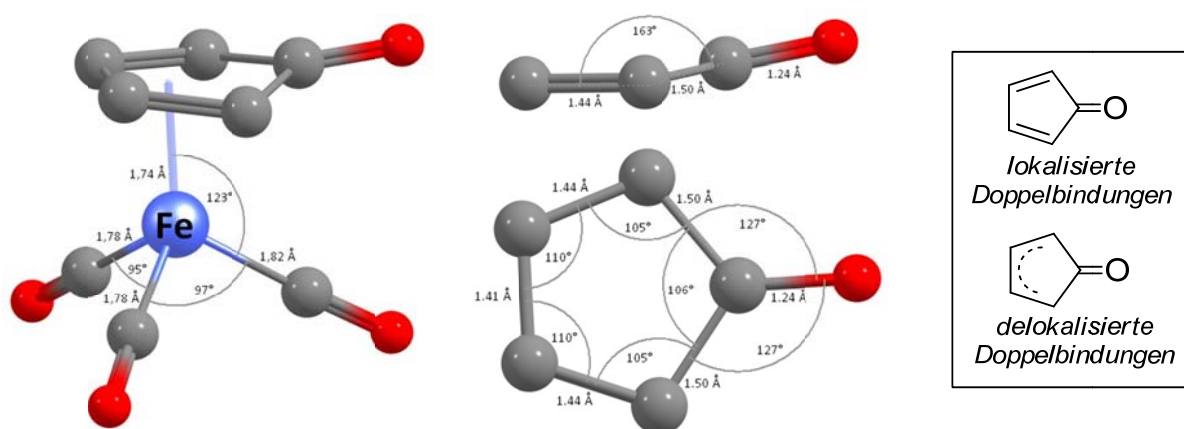


Abb. 6.4 Bild der röntgendiffraktometrisch bestimmten Geometrie des Cyclopentadienonringes und der Koordinationssphäre des Metallatoms im Eisentricarbonylkomplex **6**. Nur ausgewählte Atome sind mit einigen Bindungsparametern gezeigt.

Die drei Carbonylliganden koordinieren an der dem Cyclopentadienon abgewandten Seite des Metalls. Die Winkel zwischen dem CpO-Liganden und den Carbonylliganden betragen $\angle_{\text{C-Fe-CpO}} \approx 120^\circ$, die Winkel zwischen den Carbonylliganden $\angle_{\text{C-Fe-C}} = 95-97^\circ$.

In den Schemata und Abbildungen in dieser Arbeit sind alle Cyclopentadienon- und Cyclopentadienylliganden grundsätzlich als η^5 -Liganden dargestellt.

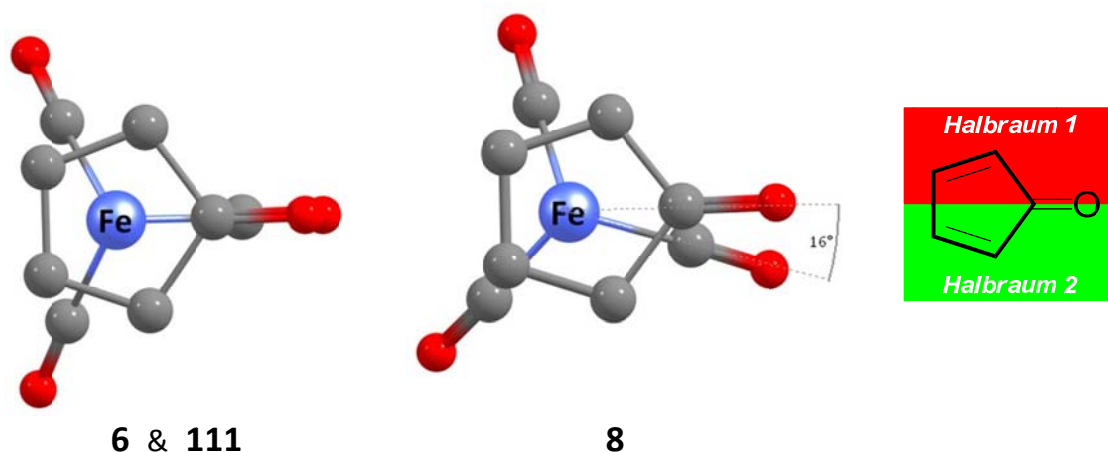


Abb. 6.5 Ausschnitt aus den röntgendiffraktometrisch bestimmten Kristallstrukturen der Komplexe **6/111** (links) und **8** (mittig) und ein Schema zur Definition der beiden Halbräume des Cyclopentadienonliganden (rechts). (Blick durch den Cyclopentadienylliganden auf das darunterliegende Eisenatom; nur relevante Atome sind abgebildet).

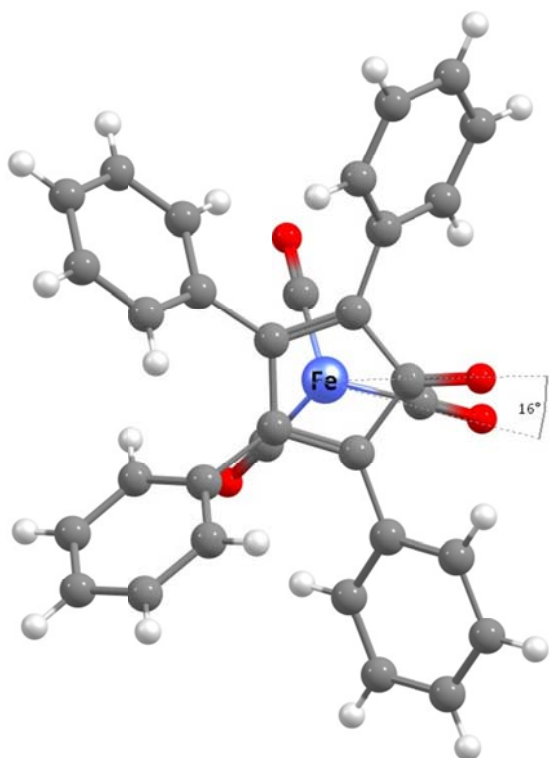


Abb. 6.6 Bild der Kristallstruktur von **8**.

Eine Besonderheit in der Kristallstruktur von Verbindung **8** im Vergleich zu denen der Komplexe **6** und **111** ist die Orientierung der drei Carbonylliganden relativ zum Cyclopentadienonliganden: Während sich in den Komplexen **6** und **111** ein Carbonylligand direkt unterhalb der Carbonylfunktion des Cyclopentadienonliganden befindet (Dihedralwinkel $= 0^\circ$), ist dieser Carbonylligand im Komplex **8** um 16° um die CpO-Fe-Achse gedreht (Abb. 6.5 und Abb. 6.6). Diese Verzerrung wird durch die Phenylreste am Cyclopentadienonliganden bewirkt, die schraubenartig verdreht sind und somit unterschiedliche sterische Abstoßungen in den beiden Halbräumen (Abb. 6.5) bewirken.

6.1.2 Generierung der katalytisch aktiven Spezies

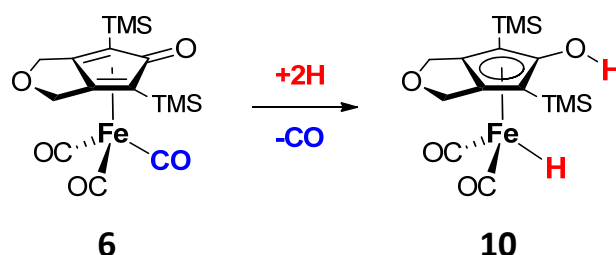


Abb. 6.7 Überführung des Eisentricarbonyl-Präkatalysators in die katalytisch aktive Eisenhydridspezies am Beispiel der Reaktion des Präkatalysators **6** zu Katalysator **10** durch Decarbonylierung und die Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen.

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Eisentricarbonylkomplexe sind stabile und lagerfähige Verbindungen. Sie wurden durch Abspaltung eines Kohlenstoffmonoxidliganden und die (formale) Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen zu den katalytisch aktiven, mit Wasserstoff beladenen Eisenhydridverbindungen umgesetzt. Letztere sind reaktiv und zersetzungsempfindlich und als Folge dessen nur eingeschränkt lagerfähig. In diesem Abschnitt wird repräsentativ für alle in dieser Arbeit behandelten Eisentricarbonylverbindungen die Umwandlung von Komplex **6** in den Katalysator **10** besprochen (Abb. 6.7).

Die Eisenhydridkomplexe wurden nach drei verschiedenen Methoden aus den Eisentricarbonylvorstufen hergestellt (Abb. 6.8, S. 104):

1. *Hieber-Reaktion*: Umsetzung mit Natronlauge und anschließende Protonierung durch Phosphorsäure.
2. Photochemische Decarbonylierung und anschließende Aufnahme von Wasserstoff H_2 .
3. Chemische Decarbonylierung durch Umsetzung mit Trimethylamin-*N*-Oxid **101** und anschließende Aufnahme von Wasserstoff.

Die erste Methode wurde als einzige präparativ durchgeführt und der gebildete Eisenhydridkomplex **10** isoliert, während die anderen beiden Methoden zur Generierung der katalytisch aktiven Eisenhydridspezies *in situ* genutzt wurden.

Aufgrund der Zersetzungsempfindlichkeit der Eisenhydridkomplexe erwies sich deren Isolierung als präparativ anspruchsvoll und schwierig reproduzierbar (maximale Ausbeute: 48%).

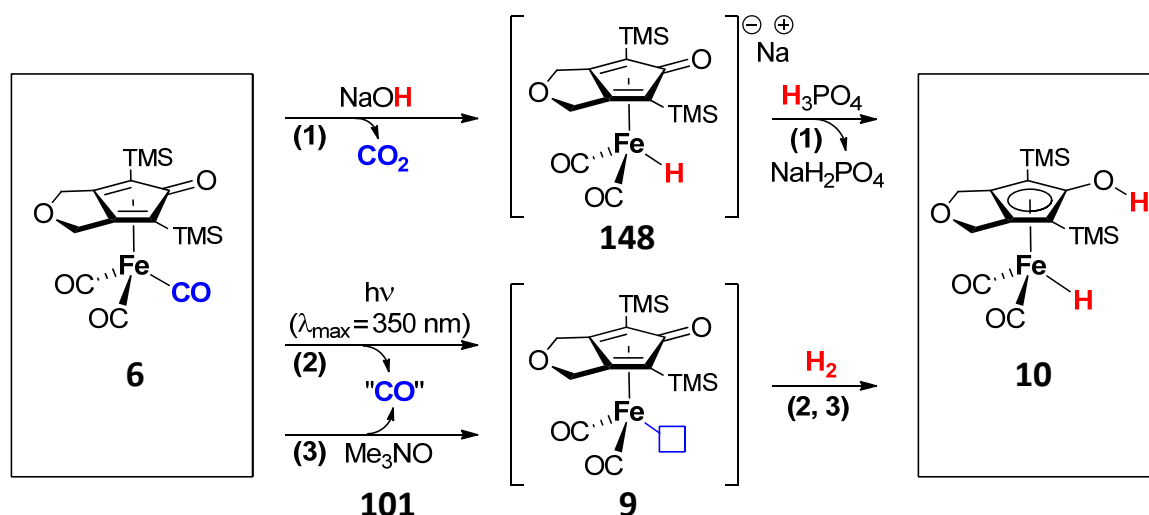


Abb. 6.8 Drei durchgeführte Methoden zur Umwandlung von Eisentricarbonylkomplex **6** in das Eisenhydrid **10**: 1. Hieber-Reaktion, 2. photochemische und 3. chemische Generierung der decarbonylierten $16e^-$ -Eisenspezies **9** und anschließende Wasserstoffaufnahme. Der blaue Kasten in der Struktur von Komplex **9** stellt eine freie Koordinationsstelle dar.

Durch die mit der zweiten oder dritten Methode induzierte Decarbonylierung wurde die koordinativ ungesättigte Verbindung **9** erzeugt, die Bestandteil des Katalysezyklus ist (vgl. Abb. 3.22, S. 27 und Abschnitt 6.3.4.1). Aus dieser Verbindung wurde daraufhin ebenfalls *in situ* durch Wasserstoffaufnahme der aktive mit Wasserstoff beladene Katalysator **10** generiert (Abb. 6.8). Da der decarbonylierte Eisenkomplex **9** als koordinativ ungesättigte $16e^-$ -Verbindung sehr reaktiv ist, können neben der gewünschten Aufnahme von Wasserstoff auch andere Moleküle (beispielsweise Wasser oder ein Alkohol) an das Metall koordinieren, was in Abhängigkeit von der Stärke der ausgebildeten Komplexbindung zur reversiblen oder irreversiblen Inhibition des Katalysators führt. Aus diesem Grund sind inerte Reaktionsbedingungen essentiell.

Die Entstehung der katalytisch aktiven Spezies *in situ* durch Bestrahlung wurde ^1H -NMR-spektroskopisch (von Herrn Sebastian Reichau) und massenspektrometrisch bestätigt.

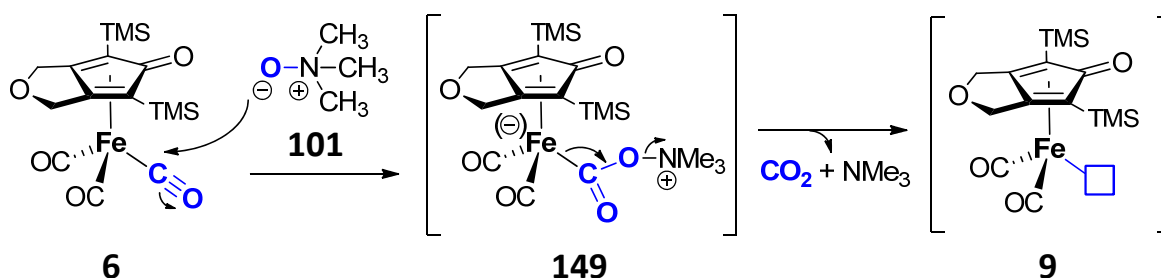


Abb. 6.9 Mechanismus der Decarbonylierung durch Reaktion des Eisentricarbonylkomplexes **6** mit Trimethylamin-*N*-oxid **101**. Der blaue Kasten repräsentiert eine freie Koordinationsstelle.

Die Decarbonylierung durch Umsetzung mit Trimethylamin-*N*-oxid **101** nach der dritten Methode verläuft nach dem in Abb. 6.9 (S. 104) gezeigten Mechanismus. Triebkraft der Reaktion ist die Bildung von Kohlenstoffdioxid. Da Amine nur schwach an Metalle in niedrigen Oxidationsstufen binden, entsteht die freie Koordinationsstelle am Eisen in Komplex **9**.^[26]

Die *in situ* erzeugten Katalysatoren hydrieren in der Reaktionsmischung enthaltenes Acetophenon **11** in guten Umsätzen und in guten Ausbeuten (siehe Abschnitt 6.2.1). Kontrollexperimente mit Präkatalysator **6** in Gegenwart eines Substrates unter Wasserstoffatmosphäre ohne Bestrahlung und ohne Zugabe von Trimethylamin-*N*-oxid **101** zeigten keinen Umsatz, woraus ebenfalls auf die Bildung des katalytisch aktiven Eisenhydrids **10** unter Bestrahlung oder durch die Reaktion mit Trimethylamin-*N*-oxid **101** geschlossen werden kann.

Durch die Generierung der katalytisch aktiven Eisenhydridverbindungen aus lagerfähigen Präkatalysatoren *in situ* wurde das Problem der eingeschränkten Lagerfähigkeit und der somit zeit-, material- und kostenintensiven Katalysatorsynthese umgangen.

Das sich aus den besprochenen experimentellen Befunden ergebende Gesamtbild des Katalysezyklus der Hydrierung von Acetophenon **11** und der Generierung des Katalysators **10** *in situ* aus dem Präkatalysator **6** ist in Abb. 6.10 dargestellt.

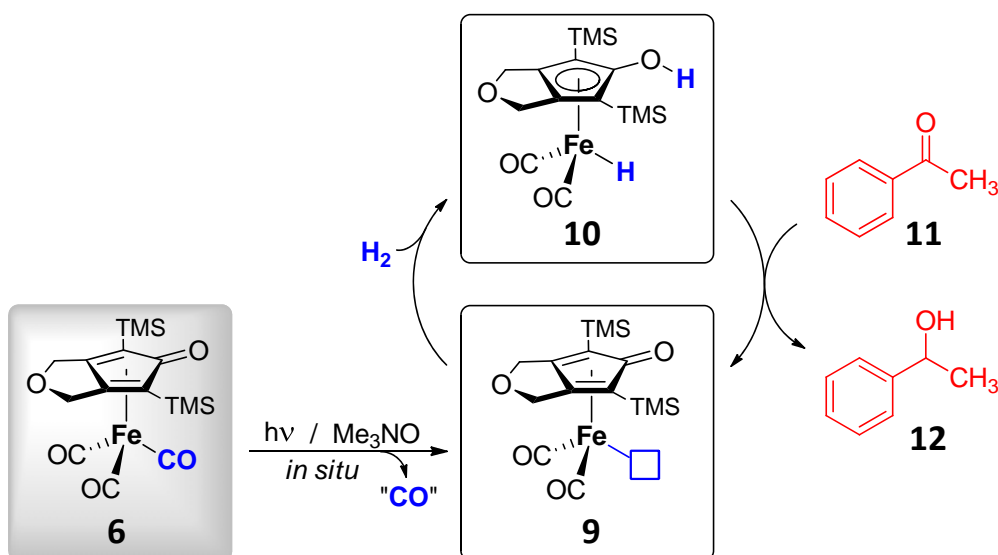


Abb. 6.10 Der um die Generierung des aktiven Katalysators **10** aus dem Präkatalysator **6** *in situ* erweiterte Katalysezyklus für die Hydrierung von Acetophenon **11**.

6.1.3 Chirale Phosphoramiditliganden

Die zur chiralen Modifikation der Eisenhydridkatalysatoren verwendeten Phosphoramiditliganden wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten ausgehend von (*R/S*)-Binol **81** synthetisiert. Ein Großteil der dargestellten Liganden ist literaturbekannt und wird daher an dieser Stelle nicht näher diskutiert. Die in der Literatur beschriebenen Ausbeuten bei der Synthese der Phosphoramiditliganden konnten größtenteils reproduziert oder übertroffen werden. Die beiden in Abb. 6.11 gezeigten, im Rahmen dieses Projektes von Herr Dr. Nicolas Leconte synthetisierten Phosphoramidite (*S*)-**121** und (*S*)-**123** sind nicht literaturbekannt.

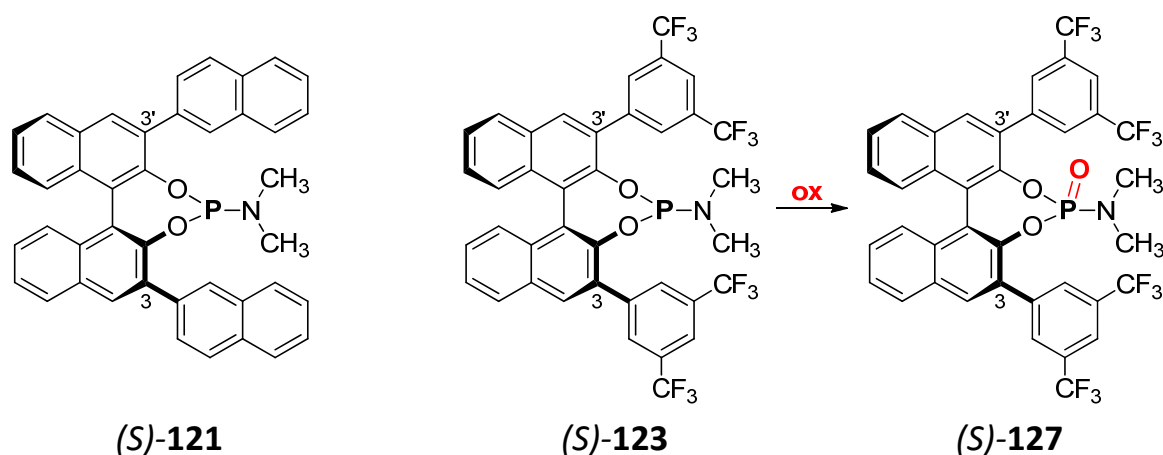
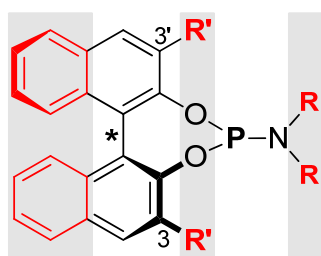


Abb. 6.11 Die bisher nicht literaturbekannten Phosphoramiditliganden (*S*)-**121** und (*S*)-**123** und das röntgendiffraktometrisch charakterisierte Oxidationsprodukt (*S*)-**127** von letzterem. Die Verbindungen wurden von Herr Dr. Nicolas Leconte hergestellt.

Beide Phosphoramidite (*S*)-**121** und (*S*)-**123** enthalten sterisch äußerst anspruchsvolle Reste in 3 und in 3'-Position des Binaphthylsystems: 2-Naphthylreste im Fall von (*S*)-**121** und 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylreste im Phosphoramidit (*S*)-**123**. Die Liganden wurden gezielt hergestellt, um den Einfluss dieser sterisch anspruchsvollen Substituenten auf die Enantioselektivität der mit diesen Liganden komplexierten Eisenkatalysatoren zu untersuchen.

Der Ligand (*S*)-**123** wurde anders als die anderen untersuchten Phosphoramidite an der Luft zum kristallinen Phosphoramidat (*S*)-**127** oxidiert (Abb. 6.11), welches röntgendiffraktometrisch untersucht wurde. Die Schwingungsellipsoide der Fluoratome des ORTEPs der bestimmten Struktur des Phosphoramidats (*S*)-**127** sind stark elliptisch (Abb. 5.16, S. 57).

Die Oxidationsempfindlichkeit des Liganden (*S*)-**123** ist auf die Präsenz der Trifluormethylgruppen in den 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylresten zurückzuführen, da eine vergleichbare Oxidation bei dem Liganden (*S*)-**124** mit (nicht trifluormethylierten) Phenylgruppen in 3- und 3'-Position des Binaphthylsystems nicht in signifikantem Ausmaß stattfindet.




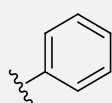
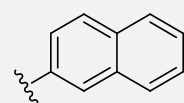
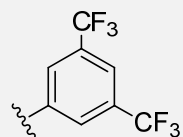

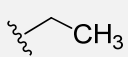
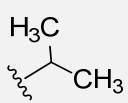

109

Abb. 6.12 Variierte Strukturmerkmale in den Phosphoramiditliganden **109**.

Bei den verwendeten Phosphoramiditliganden wurden die drei in Abb. 6.12 farbig hervorgehobenen Strukturmerkmale variiert, und auf diese Weise ein breites Spektrum unterschiedlicher Phosphoramiditliganden genutzt. Das Binaphthylsystem lag entweder vollständig aromatisch, oder als Octahydrobinaphthyl vor. Als Reste R am Aminstickstoffatom wurden Alkylreste verschiedener Länge und Verzweigung (Methyl, Ethyl, Isopropyl, *N*-Morpholinyl)

verwendet, und die Reste R' in 3- und 3'-Position des Binaphthylsystems wurden von Wasserstoffatomen bis hin zu 2-Naphthylresten und 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylresten vielfältig variiert (Tab. 3). Letztere wurden von *Herrn Dr. Nicolas Leconte* synthetisiert.

Tab. 3 Übersicht über die verwendeten Phosphoramiditliganden (für eine Definition der Reste R und R': siehe Abb. 6.12). Die **schwarzen** Liganden sind Binaphthylliganden, die **roten** Octahydrobinaphthylliganden.

<div style="text-align: center;"> <div style="transform: rotate(-45deg); display: inline-block;">R'</div> <div style="display: inline-block;">R</div> </div>	 Wasserstoff	 Phenyl	 2-Naphthyl	 3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl
 Methyl	(S)-75, (R)-75 (S)-125	(S)-124 (S)-126	(S)-121	(S)-123
 Ethyl	(S)-114			
 Isopropyl	(S)-116			
 	(R)-119			

6.1.4 Chirale Phosphoramiditeisenkomplexe

Sowohl die Bestrahlung der hergestellten Eisentricarbonylkomplexe mit UV-Strahlung ($\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$), als auch deren Umsetzung mit Trimethylamin-*N*-oxid **101** führt zur Abspaltung von zunächst einem Carbonylliganden (vgl. Abschnitt 6.1.2). In Abb. 6.13 ist diese Reaktion beispielhaft ausgehend vom Eisentricarbonylkomplex **6** dargestellt. Der hierbei generierte Komplex **150** ist eine koordinativ ungesättigte $16e^-$ -Spezies mit einer freien Koordinationsstelle am Eisen und der formalen Oxidationsstufe ± 0 für das Metall.

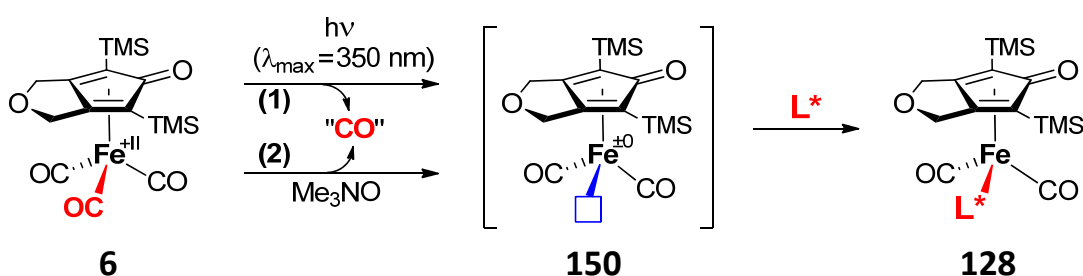


Abb. 6.13 Photochemische und chemische Generierung der decarbonylierten $16e^-$ -Eisenspezies **150** und anschließende Bildung des chiralen Eisen-Ligandenkomplexes **128**. Der blaue Kasten stellt eine freie Koordinationsstelle dar. L^* : chiraler Ligand.

Es wurde gezeigt, dass koordinativ ungesättigte Eisenkomplexe Wasserstoff unter Bildung von Eisenhydridkatalysatoren aufnehmen können (siehe Abschnitt 6.1.2). Der *in situ* generierte decarbonylierte Komplex **150** wurde auch mit Phosphoramiditliganden unter Bildung der entsprechenden über das Phosphoratom koordinierenden Phosphoramiditeisenkomplexe umgesetzt. Hierzu wurden die in Abschnitt 6.1.1 besprochenen Eisentricarbonylkomplexe mit den in Abschnitt 6.1.3 vorgestellten Phosphoramiditliganden kombiniert. Dabei wurde stets nur die Substitution eines Carbonylliganden am Eisen durch einen Phosphoramiditliganden beobachtet, obwohl prinzipiell auch die sukzessive Substitution von zwei Carbonylliganden unter Bildung des Disubstitutionsproduktes **152** denkbar ist (Abb. 6.14).

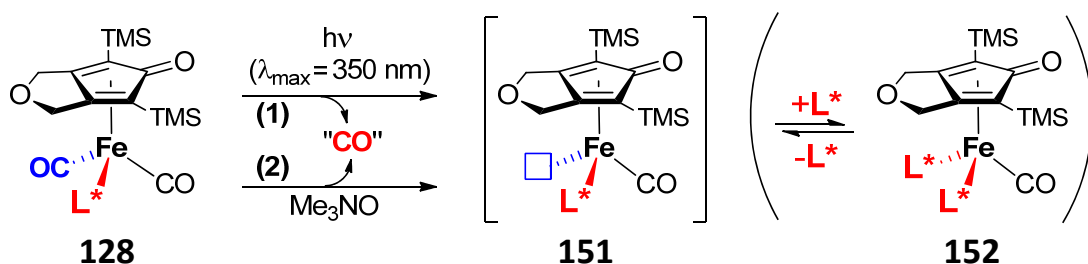


Abb. 6.14 Bildung des Disubstitutionsproduktes **152** durch sukzessive Substitution eines zweiten Carbonylliganden im Eisenkomplex **128**. Der blaue Kasten stellt eine freie Koordinationsstelle dar.

Die in der Diplomarbeit von *Herrn Sebastian Reichau* beschriebene Synthese des Disubstitutionsproduktes **153** (Abb. 6.15) war nicht reproduzierbar.^[2] Die beiden chiralen Liganden **L*** in den Disubstitutionsprodukten **152** stehen aufgrund ihrer räumlichen Nähe in intensiver sterischer Wechselwirkung zueinander und zum Cyclopentadienonliganden und haben dadurch einen destabilisierenden Einfluss auf den Gesamtkomplex. Die Bildung der Disubstitutionsprodukte **152** wird dadurch behindert, und die Abspaltung eines der chiralen Liganden aus **152** begünstigt. Dies erklärt, warum nur die Einfachsubstitutionsprodukte **128** erhalten wurden.

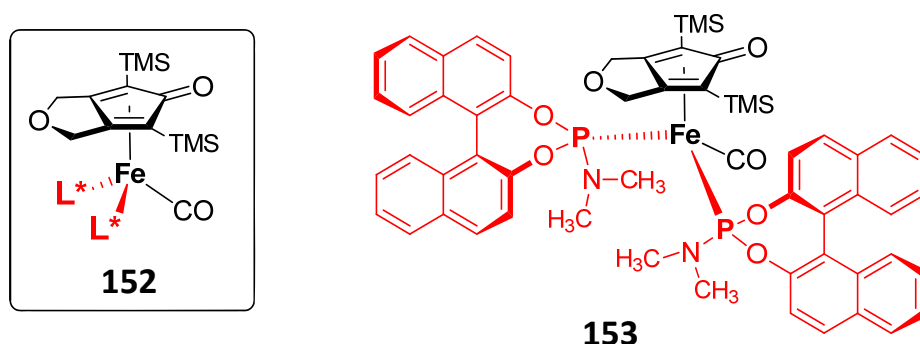


Abb. 6.15 Disubstitutionsprodukt **152** nach Substitution zweier Carbonylliganden im Eisentricarbonylkomplex **6** durch chirale Liganden **L*** (links) und das in *Herrn Sebastian Reichaus* Diplomarbeit beschriebene Disubstitutionsprodukt **153** (rechts).^[2]

Die photochemische und chemische Generierung der decarbonylierten Spezies **150** liefern vergleichbare Ausbeuten zwischen schlechten 16% und sehr guten 94%, wobei die meisten Phosphoramiditeisenkomplexe in moderaten Ausbeuten zwischen 30% und 60% isoliert wurden. Erwärmung der Reaktionsmischungen während der Decarbonylierung durch Reaktion mit Trimethylamin-*N*-oxid **101** beschleunigt die Reaktion und führt zu vergleichbaren Ausbeuten. Während eine wasser- und sauerstofffreie Reaktionsführung zwingend erforderlich ist, um eine Zersetzung des intermediär gebildeten koordinativ ungesättigten Komplexes **150** zu verhindern, sind die isolierten Phosphoramiditeisenkomplexe als Feststoffe bedingt luftstabil und lagerfähig. In Lösung findet dagegen langsam Dissoziation des Liganden vom Metall statt (erkennbar an der Zunahme des zum freien Liganden gehörenden Signals im ³¹P-NMR-Spektrum). Die mit der Zeit auftretenden Signale bei ~0 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum sind auf das Vorliegen oxidierter Phosphorspezies durch die Reaktion mit Sauerstoff zurückzuführen. Im Folgenden werden die Strukturen der erhaltenen Phosphoramiditeisenkomplexe diskutiert und einige sich hieraus ergebende Besonderheiten herausgearbeitet. Eine Betrachtung der Struktur-Selektivitäts-Beziehung findet in Abschnitt 6.2.2.2 im Rahmen der Besprechung der erzielten Enantiomerenüberschüsse statt.

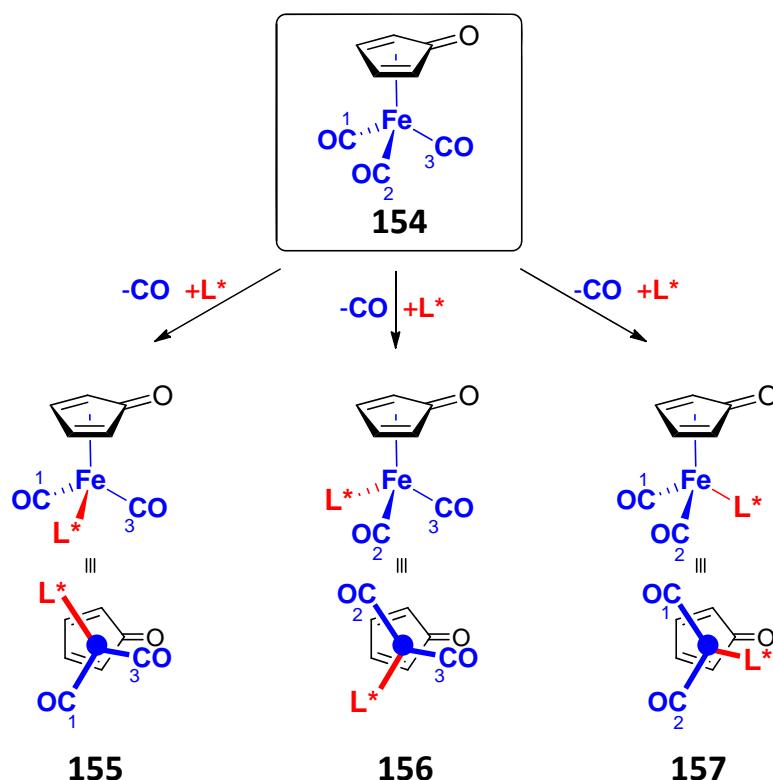


Abb. 6.16 Drei mögliche Stereoisomere (eingeschränkte Rotation um die Fe-CpO-Achse vorausgesetzt) bei Substitution eines der drei Carbonylliganden im Komplex **154** durch einen chiralen Liganden L^* . Der blaue Punkt symbolisiert das Eisenatom. In der unteren Zeile sind die Komplexe aus einer Perspektive unterhalb des Metallatoms in Blickrichtung auf die Fe-CpO-Achse dargestellt.

Prinzipiell kann jeder der drei Carbonylliganden in den Eisentricarbonylkomplexen substituiert werden. In Abb. 6.16 sind die drei resultierenden Produkte **155**, **156** und **157** bei Einführung eines chiralen Liganden L^* am Beispiel des Modelleisentricarbonyls **154** gezeigt. Bei eingeschränkter Rotation um die Eisen-Cyclopentadienylachse sind diese drei Produkte Diastereomere. Zusätzlich zur Chiralität des Liganden L^* wird die Fe-CpO-Achse beim Austausch eines Carbonylliganden gegen einen anderen (nicht notwendigerweise selbst chiralen) Liganden zu einer Chiralitätsachse. Bei den experimentell eingesetzten Eisentricarbonylkomplexen ist die Rotation um die Fe-CpO-Achse stärker eingeschränkt als im Fall des Modelleisentricarbonyls **154**, was eine Folge der Präsenz größerer Substituenten (wie Trimethylsilyl- und Phenylreste) im Cyclopentadienonliganden ist. Durch die Einführung eines sterisch anspruchsvollen Liganden L^* wird die Rotation weiter eingeschränkt. Für die realen Katalysatoren wurde das Vorliegen verschiedener Diastereomere NMR-spektroskopisch nachgewiesen (vgl. Abschnitt 6.3.3). Den bestimmten Geometrien der Phosphoramiditeisenkomplexe im Kristall zufolge werden im Eisentricarbonylkomplex **6** die Carbonylliganden **CO-1** oder **CO-2** bevorzugt substituiert (Abb. 6.17, S. 111). Hierbei bindet das (*S*)-Enantiomer des MonoPhos™-Liganden (*S*)-**75**

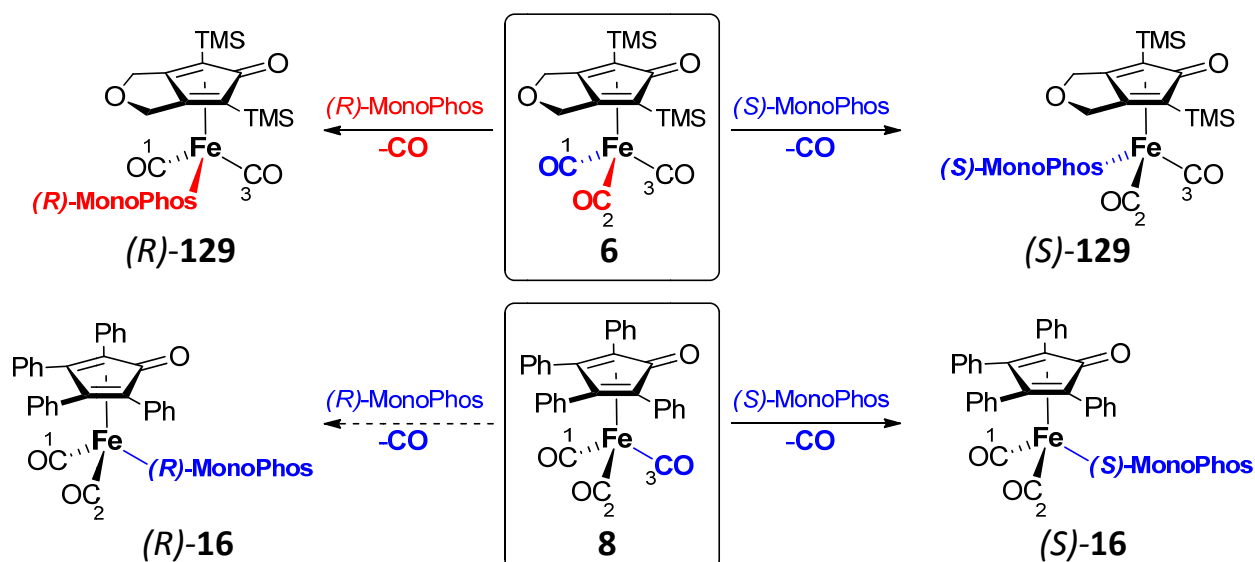


Abb. 6.17 Die Substitution von Carbonylliganden in den Eisentricarbonylkomplexen **6** und **8** durch den *(R)*- bzw. *(S)*-MonoPhos™-Liganden **75**.

bevorzugt in der Position von **CO-1** und das *(R)*-Enantiomer *(R)*-**75** bevorzugt in der Position von **CO-2**. Die von den beiden enantiomeren Komplexen *(R)*-**129** und *(S)*-**129** aufgenommenen Circular dichroismus-Spektren zeigen ein exakt inverses spektroskopisches Verhalten (umgekehrte Vorzeichen des *Cotton*-Effektes), wie es für Enantiomere zu erwarten ist (Abb. 6.18).^[86] In diesen Spektren liegt die intensivste Bande zwischen 325 und 340 nm, geringfügig schwächere Banden befinden sich in den Bereichen zwischen 280-310 nm und 310-320 nm.

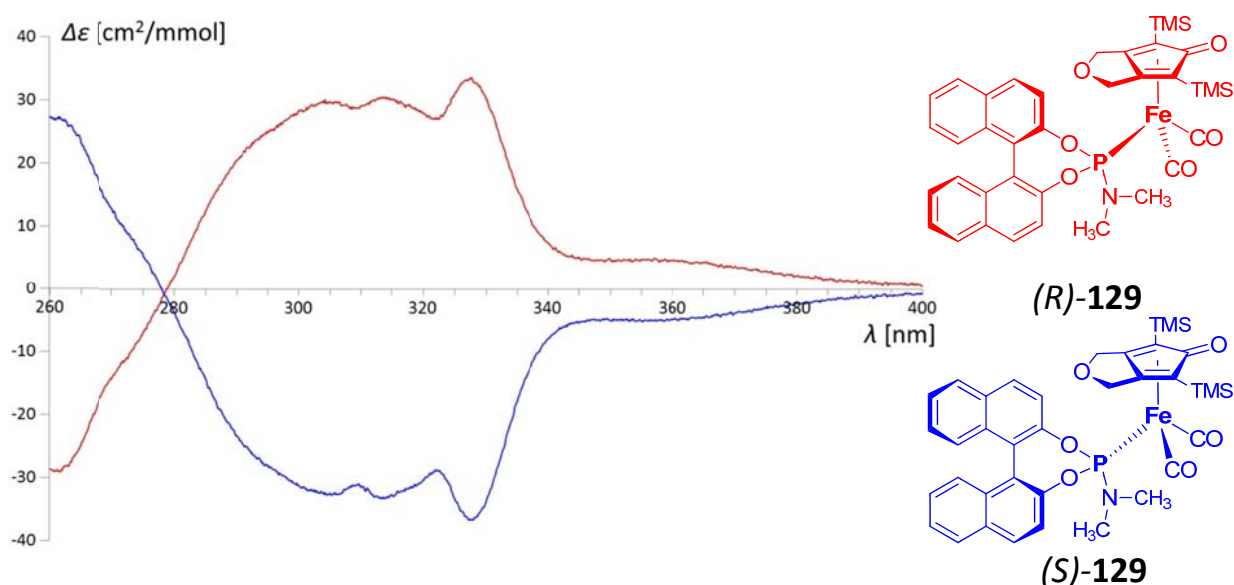


Abb. 6.18 Von Herrn Dr. Nicolas Leconte aufgenommene Circular dichroismus-Spektren der Komplexe *(R)*-**129** (rot) und *(S)*-**129** (blau).

Im Gegensatz zum Eisenkomplex **6** wird im Eisentricarbonylkomplex **8** bevorzugt der Carbonylligand **CO-3** durch (*S*)-MonoPhos™ (*S*)-**75** substituiert. Auch wenn dieses Experiment nicht durchgeführt wurde, ist davon auszugehen, dass bei der Umsetzung von **8** mit (*R*)-MonoPhos™ (*R*)-**75** ebenfalls der Carbonylligand **CO-3** unter Bildung des zu (*S*)-**16** enantiomeren Produktes (*R*)-**16** ersetzt wird. Die präferierte Substitution von **CO-3** in Komplex **8** gegenüber der von **CO-1** und **CO-2** in Komplex **6** liegt in den unterschiedlichen Strukturen der Cyclopentadienonliganden begründet – wahrscheinlich in den Resten in C-3- und C-4-Position der Cyclopentadienonringe. Casey hat für den zu Eisenverbindung **8** analogen Rutheniumkomplex die gleichen Rückschlüsse gezogen.^[87]

Die Geometrie von (*R*)-**129** und (*S*)-**129** ermöglicht die Wasserstoffaufnahme nach Abspaltung des unter der CpO-Carbonylfunktion befindlichen Carbonylliganden **CO-3**. Zur dissoziativen Wasserstoffaufnahme durch Komplex (*R*)-**16** und (*S*)-**16** muss zusätzlich eine Drehung um die Fe-CpO-Achse erfolgen, da die Wasserstoffdissoziation nur an der Koordinationsstelle unterhalb der CpO-Carbonylfunktion erfolgen kann (vgl. Abschnitt 3.5.2 und Abschnitt 6.3.4.1). Dies erklärt die äußerst geringe erzielte Ausbeute (2%) bei Einsatz von (*S*)-**16** als Präkatalysator in der Hydrierung von Acetophenon **11**.

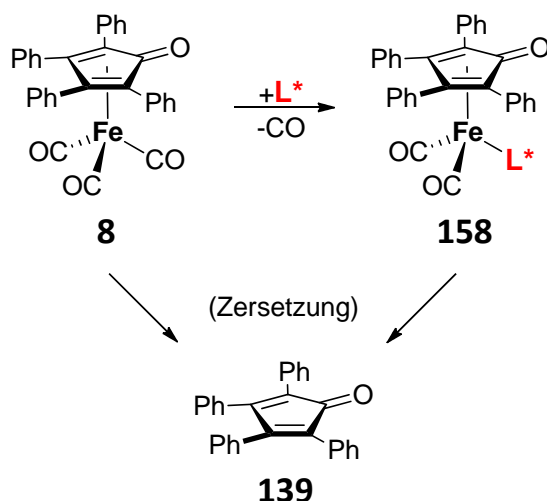
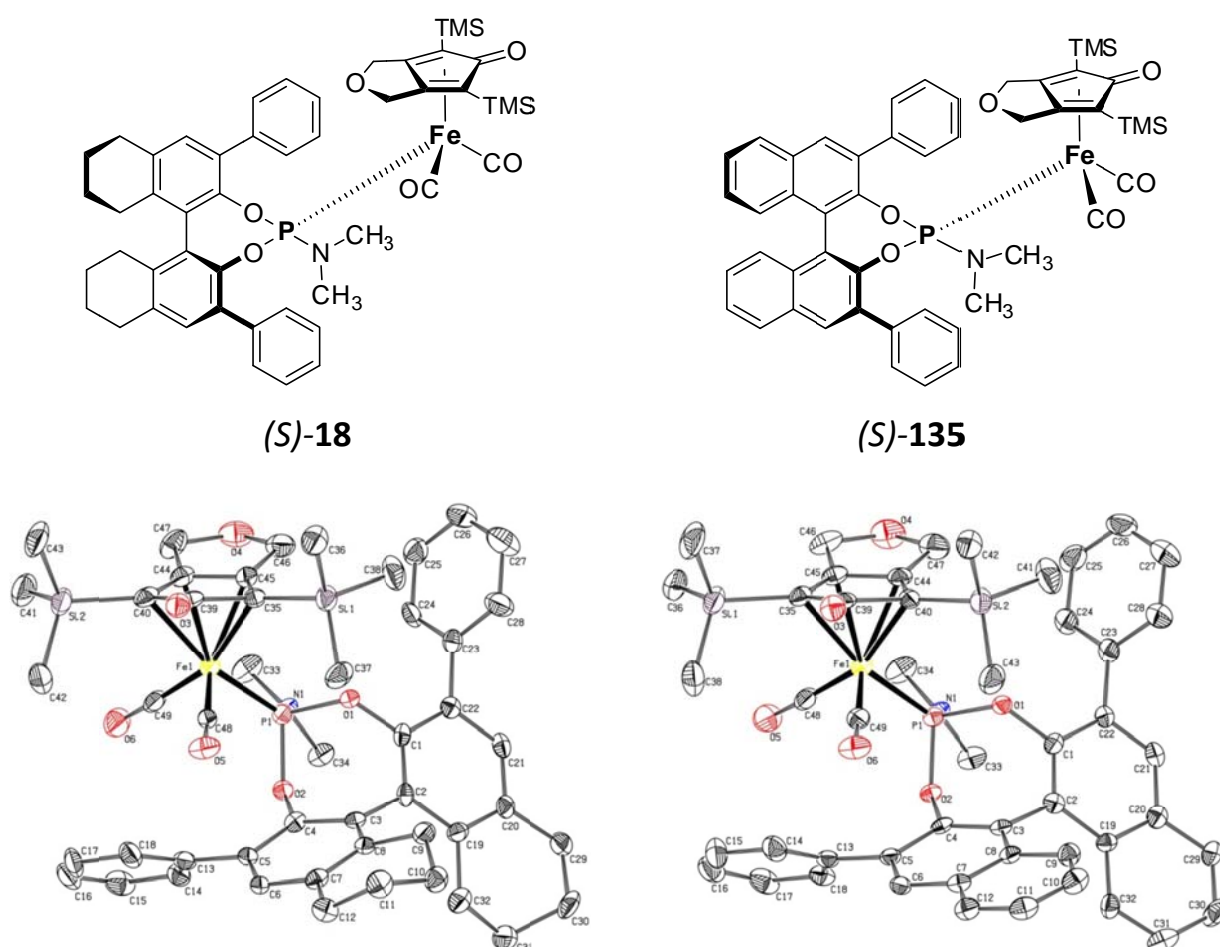


Abb. 6.19 Zersetzung von **8** und **158** unter Freisetzung des Cyclopentadienons **139**.

Eine weitere Besonderheit der Phosphoramiditeisenkomplexe **158** und des Eisentricarbonyls **8** ist die Freisetzung des literaturbekannten^[88] Tetracyclons **139** unter Zersetzung (Abb. 6.19). Grund hierfür ist die hohe Stabilität des Tetracyclons **139**. Die propellerartig verdrehten Phenylringe erzeugen eine hohe sterische Abstoßung, die die Zersetzung der Eisenkomplexe begünstigt.^[53]

Mit Ausnahme des Sonderfalles (*S*)-**16** (Abb. 5.29, S. 67) ist in allen röntgendiffraktometrisch untersuchten Phosphoramiditeisenkomplexen die Aminfunktion des Phosphoramiditliganden dem aktiven Zentrum des Katalysators abgewandt. Dies ist beispielsweise aus den in Abb. 6.20 gezeigten ORTEPs der Eisenkomplexe (*S*)-**18** und (*S*)-**135** ersichtlich.

Ein Vergleich der röntgendiffraktometrisch bestimmten Strukturen der Komplexe (*S*)-**18** und (*S*)-**135** zeigt, dass die Phosphoramiditliganden im Octahydrobinaphthylkomplex (*S*)-**18** und im entsprechenden Binaphthylkomplex (*S*)-**135** praktisch die gleiche Anordnung haben (Abb. 6.20).



6.2 Diskussion der durchgeführten Katalysen

6.2.1 Mit achiralen Eisenkomplexen durchgeführte Katalysen

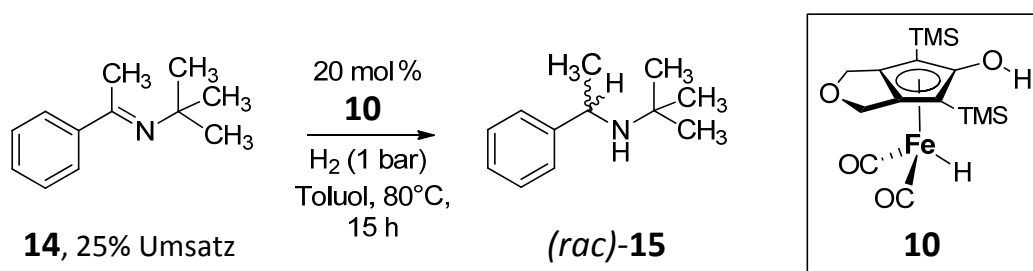


Abb. 6.21 Hydrierung des Imins **14** zu dem racemisch anfallenden Amin **15**.

Das Imin **14** wird in 25 % Umsatz zum Amin **(rac)-15** hydriert (Abb. 6.21). Dieser im Vergleich zur Hydrierung von Carbonylverbindungen geringe Umsatz ist, wie in Abschnitt 6.3.4.3 diskutiert wird, auf die höhere Lewisbasizität des Iminstickstoffatoms gegenüber dem Carbonylsauerstoffatom zurückzuführen, die einen Wechsel des Reaktionsmechanismus bewirkt. Der geringe Umsatz bei der Hydrierung des Imins **14** ist weiterhin im Einklang mit den publizierten Ergebnissen von *Casey* und *Guan*, welche die Hydrierung des Imins **66** zum Amin **67** bei Verwendung des Eisenhydridkatalysators **2** mit 54 % Umsatz beschrieben (Abb. 6.22; vgl. Abschnitt 3.3).^[1]

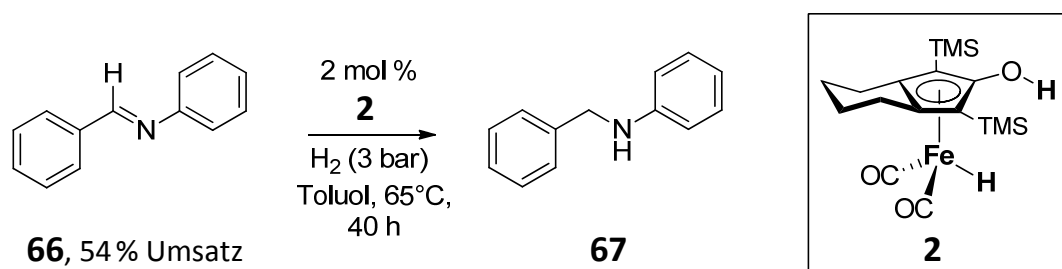


Abb. 6.22 Von *Casey* und *Guan* beschriebene Hydrierung des Imins **66** zum Amin **67** durch den Katalysator **2**.^[1]

Die außerdem als Substrate in der Katalyse eingesetzten Carbonylverbindungen Benzaldehyd **64** und Acetophenon **11** werden durch den isolierten Eisenhydridkatalysator **10** erwartungsgemäß zu Benzylalkohol **65**, beziehungsweise zu racemischem 1-Phenylethanol **12**, hydriert (letzteres siehe Abb. 6.23, S. 115). Der Aldehyd reagiert deutlich schneller als das Keton, was im Einklang zu Literaturergebnissen^[1] steht und auf den induktiven Effekt der Alkylgruppe im Keton zurückzuführen ist. Der +I-Effekt der Methylgruppe führt zu einer reduzierten positiven Partialladung am Carbonylkohlenstoffatom des Ketons, so dass die Ausbildung des Übergangszustandes erschwert und somit die Reaktionsgeschwindigkeit reduziert wird.

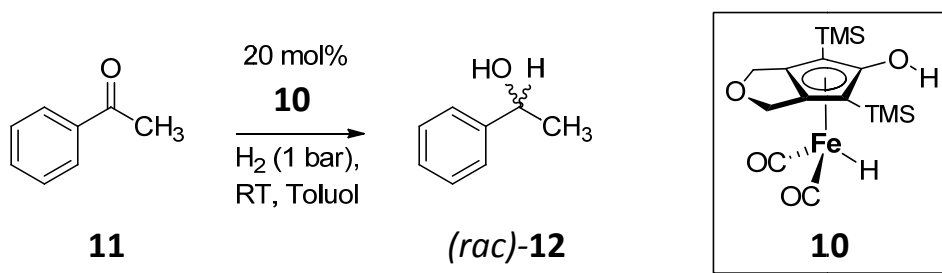


Abb. 6.23 Die Hydrierung von Acetophenon **11** zu racemischem 1-Phenylethanol **12** durch Katalysator **10**.

Der isolierte Eisenhydridkatalysator **10** hydriert das Substrat Acetophenon **11** katalytisch, aber nicht vollständig (Abb. 6.24) innerhalb von 22 Stunden. Danach findet kaum noch Umsatz von Acetophenon **11** statt. Nach 22 Stunden liegt außerdem eine Differenz von ~20 % zwischen Umsatz und Ausbeute vor, obwohl in der gaschromatographischen Analyse keine Nebenprodukte in signifikanten Mengen detektiert wurden.

Der fast vollständige Abbruch der Reaktion nach einem Tag könnte entweder auf eine Desaktivierung des Katalysators oder auf die Einstellung eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen Keton und Produktalkohol zurückzuführen sein. Die Menge des „fehlenden“ Produktes (Differenz zwischen Umsatz und Ausbeute) nach einem Tag entspricht recht genau der verwendeten Katalysatormenge (20 mol%), was durch die Bildung des 1:1-Adduktes **26** zwischen Alkohol und Katalysator erklärt werden kann (Abb. 6.25, S. 116). Die Bildung eines solchen Produktkomplexes **26** steht weiterhin in Einklang mit der Beobachtung, dass zu Beginn der Reaktion

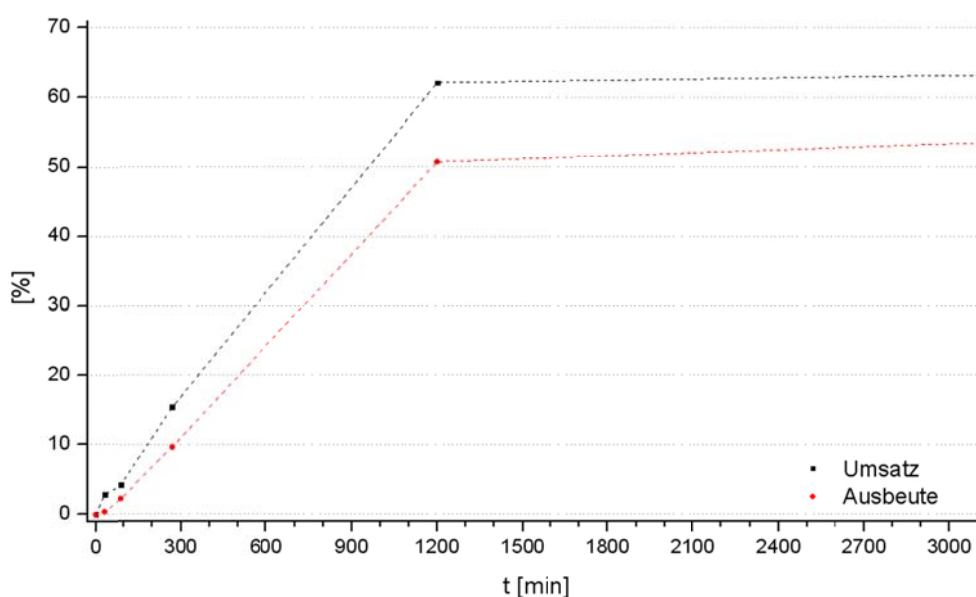


Abb. 6.24 Graphische Darstellung des gaschromatographisch verfolgten Reaktionsfortschrittes der Hydrierung von Acetophenon **11** mit Eisenkatalysator **10** zu racemisch anfallendem 1-Phenylethanol **12** bei Raumtemperatur.

nur ein kleiner Teil des umgesetzten Ketons als Alkohol freigesetzt wird (Abb. 6.24, S. 115). Die Bildung solcher Alkohol-Eisencarbonyladdukte wurde bereits von *Casey* und *Guan* als Ursache der reversiblen Inhibition von Eisenhydriddicarbonylkatalysatoren erkannt^[49] (vgl. Abschnitt 3.3) und wird weiterhin durch den in Abschnitt 6.3.4.2 besprochenen, mit DFT-Methoden berechneten Reaktionspfad für die Hydrierung von Acetophenon **11** durch den Katalysator **10** bestätigt.

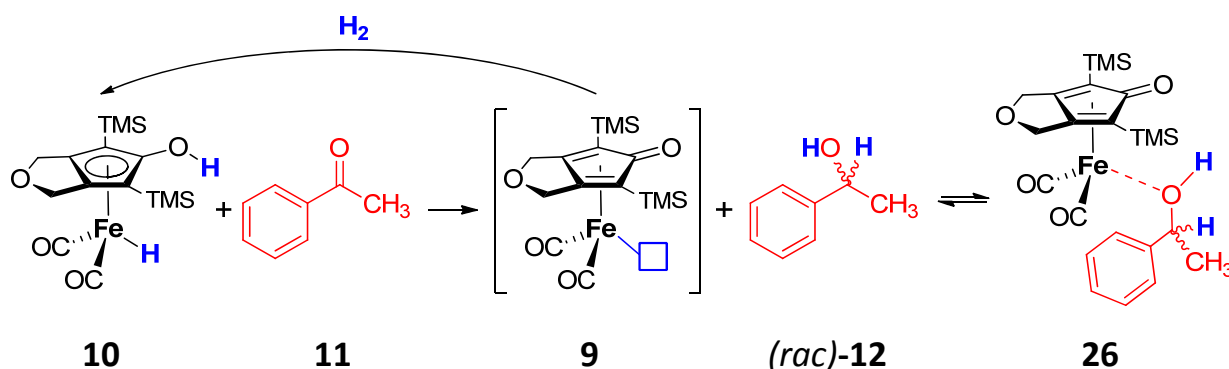


Abb. 6.25 Reversible Produktinhibition des dehydrogenierten Eisenkomplexes **9** durch Koordination von 1-Phenylethanol **12** unter Bildung des Komplexes **26**.

Die als Alternativen zum Einsatz des isolierten Katalysators entwickelten Methoden zur Überführung von Präkatalysatoren in die katalytisch aktive Spezies *in situ* wurden mit großem Erfolg eingesetzt. Hierbei wurden die beiden bereits in Abschnitt 6.1.2 ausführlich besprochenen Methoden zur Generierung der aktiven Spezies *in situ* etabliert: 1. Bestrahlung mit UV-Licht, und 2. Reaktion mit Trimethylamin-*N*-oxid **101** (Abb. 6.26).

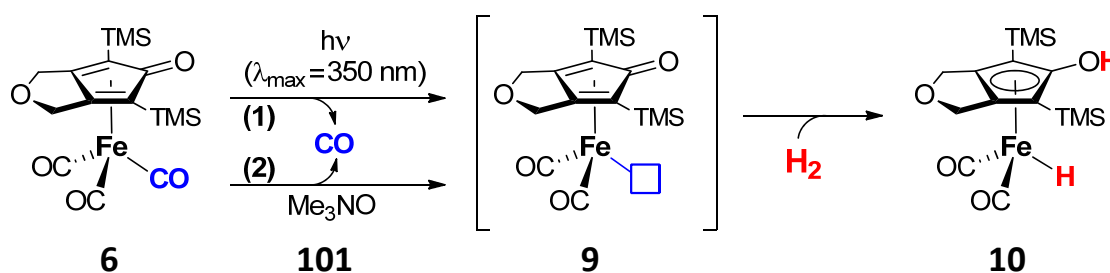


Abb. 6.26 Abspaltung eines Carbonylliganden aus **6** unter Bildung von **9** und anschließende Aufnahme von H_2 unter Bildung der katalytisch aktiven Spezies **10**. Der blaue Kasten repräsentiert eine freie Koordinationsstelle.

Konzeptionell sind diese beiden Methoden zur Überführung der Präkatalysatoren in die aktiven Katalysatoren gleich, denn bei beiden Methoden wird durch Decarbonylierung die reaktive Spezies **9** als Einstiegspunkt in den Katalysezyklus generiert. Der photochemische und der chemische Ansatz bedienen sich allerdings unterschiedlicher Decarbonylierungsmethoden.

Carbonylliganden absorbieren Licht im UV-Bereich, was beispielsweise bei der infrarotspektroskopischen Untersuchung von Carbonylkomplexen genutzt wird. Diese Eigenschaft der Carbonylliganden ermöglicht bei Bestrahlung mit Licht des entsprechenden Wellenlängenbereiches die Anregung, und als Folge dessen die Abspaltung eines Carbonylliganden aus dem Komplex.

Bei gleicher Katalysatorbeladung wie bei Verwendung des isolierten Katalysators wurde mit dem photochemischen Ansatz nach einem Tag ein Umsatz an Acetophenon **11** von 86% erzielt, etwa 20% mehr als bei Verwendung des isolierten Katalysators. Der höhere Umsatz könnte auf die erhöhte Temperatur zu Beginn der Reaktion zurückzuführen sein (durch die Bestrahlung erwärmte sich die Reaktionsmischung auf ca. 40 °C). Bei noch höherer Temperatur von 80 °C nach der zweiten Methode (Decarbonylierung durch Reaktion mit Trimethylamin-*N*-oxid **101**) unter Wasserstoffdruck (30 bar) durchgeführte Katalysen führten zu vollständigem Umsatz von Acetophenon **11**. Die Ausbeuten an (*rac*)-1-Phenylethanol **12** von 86% bei Verwendung von Präkatalysator **6**, und von 94% bei Verwendung von Präkatalysator **5**, sind die besten erzielten Ausbeuten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Katalysen (Abb. 6.27).

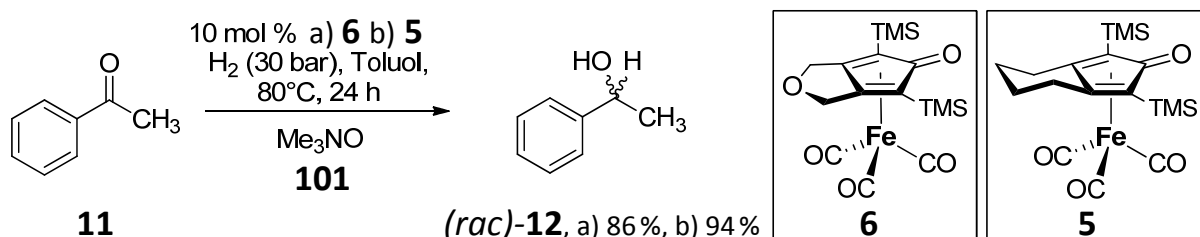


Abb. 6.27 Hydrierung von Acetophenon **11** zu 1-Phenylethanol **12** mit Generierung der katalytisch aktiven Spezies *in situ* durch Umsetzung der Präkatalysatoren **5** und **6** mit Trimethylamin-*N*-oxid **101**.

Die Differenz zwischen Umsatz und Ausbeute in diesen Katalysen lässt sich erneut durch die Bildung der Produktkomplexe **26** und **159** zwischen den gebildeten Alkoholen und den dehydrierten Eisenkomplexen erklären (Abb. 6.28, S. 118). Dies vorausgesetzt lässt sich weiterhin argumentieren, dass die Unterschiede der in diesen beiden Katalysen detektierten Ausbeuten mit der Stabilität der Eisenkomplexe korrelieren.

Falls sich die festgestellte höhere Stabilität von Komplex **10** gegenüber Komplex **2** (Abb. 6.28, S. 118; vgl. Abschnitt 5.1) auch in den entsprechenden Alkoholkomplexen **26** und **159** fortsetzt, dann lässt sich hierdurch der größere Anteil an freiem Alkohol bei Verwendung von Präkomplex **5** gegenüber der Verwendung von Präkomplex **6** erklären.

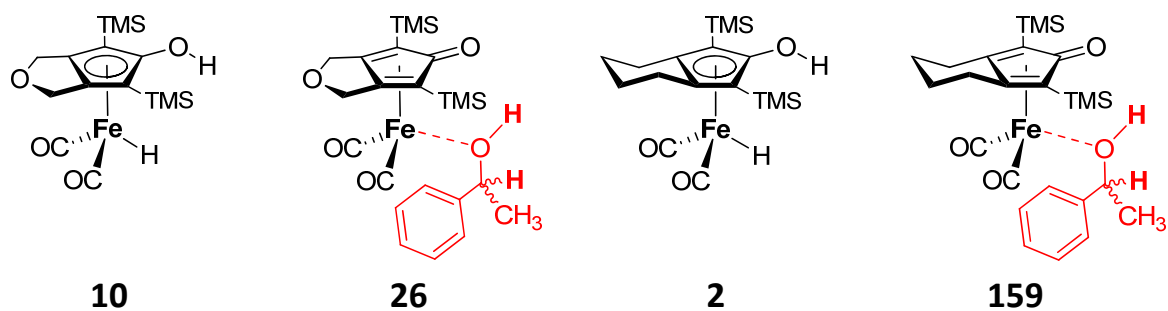


Abb. 6.28 Die aktiven Katalysatoren **10** und **2** und die Alkohol-Katalysator-Komplexe **26** und **159**.

Die präparativ anspruchsvolle Synthese und Isolierung der Eisenhydridkatalysatoren wird durch die Generierung der katalytisch aktiven Spezies *in situ* umgangen und Katalysen können direkt mit lagerfähigen Präkatalysatoren angesetzt werden, was einen großen Vorteil gegenüber dem Einsatz isolierter Katalysatoren darstellt.

6.2.2 Mit chiralen Eisenkomplexen durchgeführte Katalysen

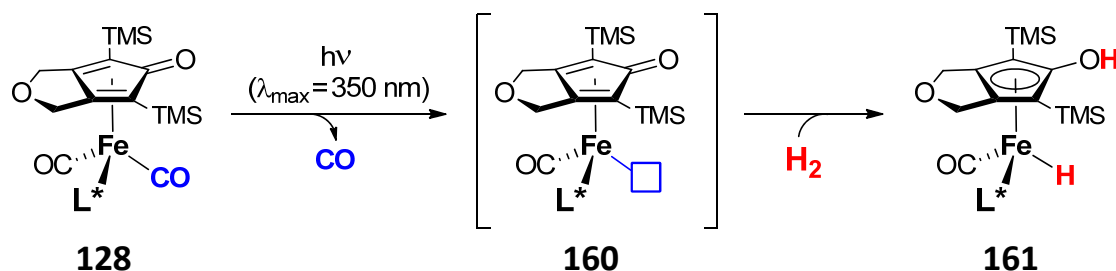


Abb. 6.29 Abspaltung eines Carbonylliganden aus **128** unter Bildung von **160** und anschließende Aufnahme von H_2 unter Bildung der katalytisch aktiven Spezies **161**. Der blaue Kasten repräsentiert eine freie Koordinationsstelle.

Die photochemische Überführung der chiralen Phosphoramiditeisendicarbonyl-Präkatalysatoren **128** in die katalytisch aktiven Phosphoramiditeisenhydridkomplexe **161** erwies sich als effiziente Methode zur Generierung der Katalysatoren *in situ* (Abb. 6.29). Die intermediär durch photochemische Decarbonylierung gebildete koordinativ ungesättigte Eisenverbindung **160** stellt dabei den Zugang in den Katalysezyklus dar. Dass die Umsetzung der chiralen Präkatalysatoren mit Trimethylamin-*N*-oxid **101** nicht zu aktiven Katalysatoren führte, ist vermutlich auf eine oxidative Zersetzung der Phosphoramiditliganden zurückzuführen.

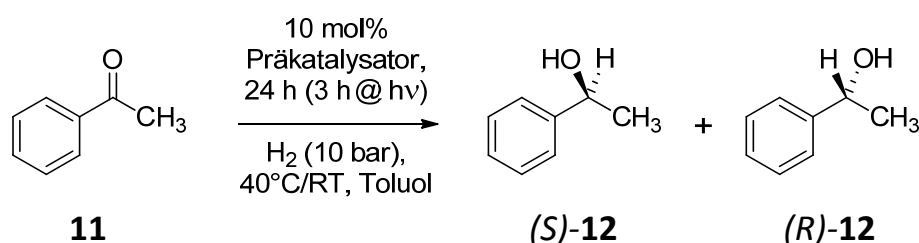


Abb. 6.30 Hydrierung von Acetophenon **11** zu 1-Phenylethanol **12** unter Verwendung chiraler Präkatalysatoren.

Die mit auf photochemischem Wege *in situ* erzeugten chiralen Hydrierkatalysatoren durchgeführten Katalysen zur Hydrierung von Acetophenon **11** zu (*S*)- und (*R*)-1-Phenylethanol **12** (Abb. 6.30) lieferten sehr unterschiedliche Ausbeuten zwischen 3% und 74%. Die erzielten Enantiomerenüberschüsse liegen zwischen -29% *ee* und +62% *ee* und zeigen teilweise sogar entgegengesetzte Selektivität, trotz gleicher Konfiguration der chiralen Liganden.

Alle in diesem Kapitel folgenden Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse beziehen sich auf die in Abb. 6.30 gezeigte Referenzreaktion. Negative Werte für Enantiomerenüberschüsse bedeuten, dass mit (*R*)-**12** das andere Produktenantiomer bevorzugt gebildet wird im Vergleich zu (*S*)-**12** bei Angabe eines positiven Enantiomerenüberschusses.

6.2.2.1 Erzielte Ausbeuten

In Abb. 6.31 sind die in den Hydrierversuchen erhaltenen Ausbeuten an 1-Phenylethanol **12** graphisch dargestellt. Die Ausbeuten waren in verschiedenen identischen Katalysen nur bedingt reproduzierbar. Das ist beispielsweise daran erkennbar, dass der Katalysator (*R*)-**129** eine doppelt so hohe Ausbeute (36%) wie der enantiomere Katalysator (*S*)-**129** (18%) lieferte.

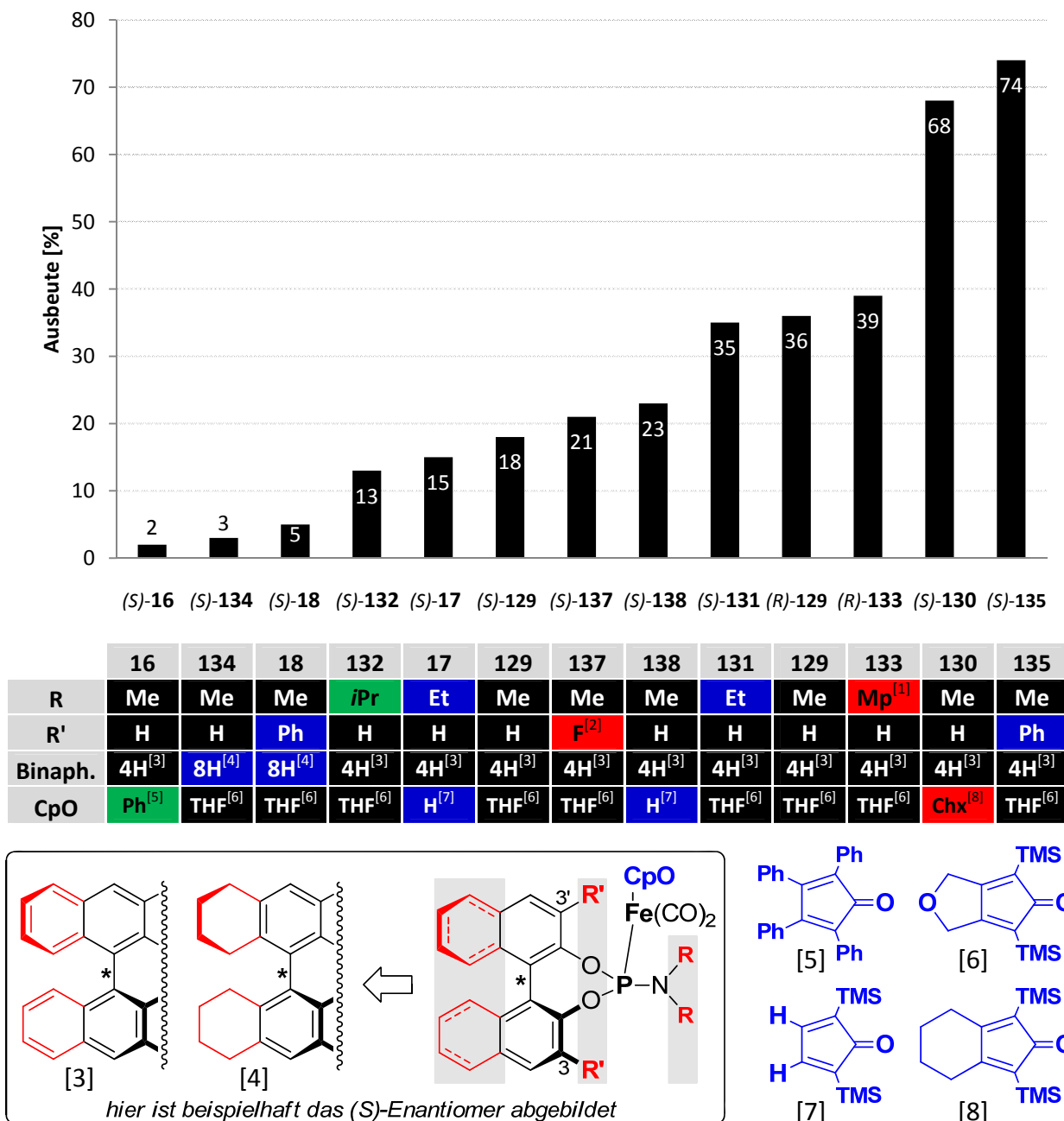
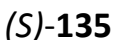


Abb. 6.31 Übersicht der erhaltenen Ausbeuten an (*R/S*)-1-Phenylethanol (*R/S*)-**12** bei photochemischer Generierung der katalytisch aktiven Spezies *in situ* unter Wasserstoffatmosphäre aus Präkatalysatoren. [1]: *N*-Morpholinyl; [2]: 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl.



Die niedrigste Ausbeute der in Abb. 6.31 (S. 120) aufgeführten Katalysen lieferte der Präkatalysator **(S)-16**, welcher vier Phenylreste im Cyclopentadienonliganden enthält. Dies ist auf die

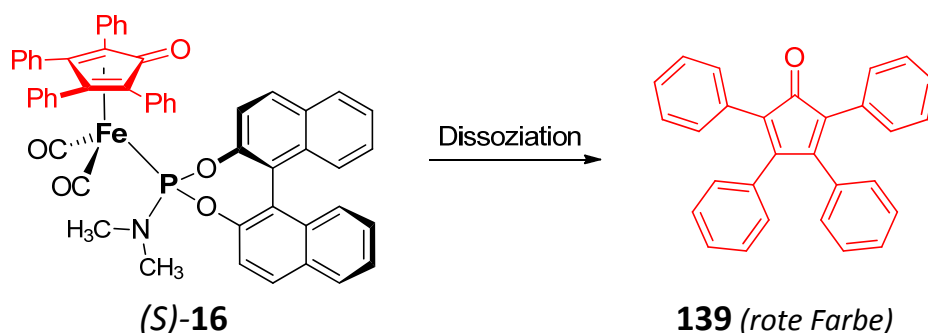


Abb. 6.33 Dissoziation des Cyclopentadienonliganden **139** vom Präkatalysator $(S)\text{-16}$.

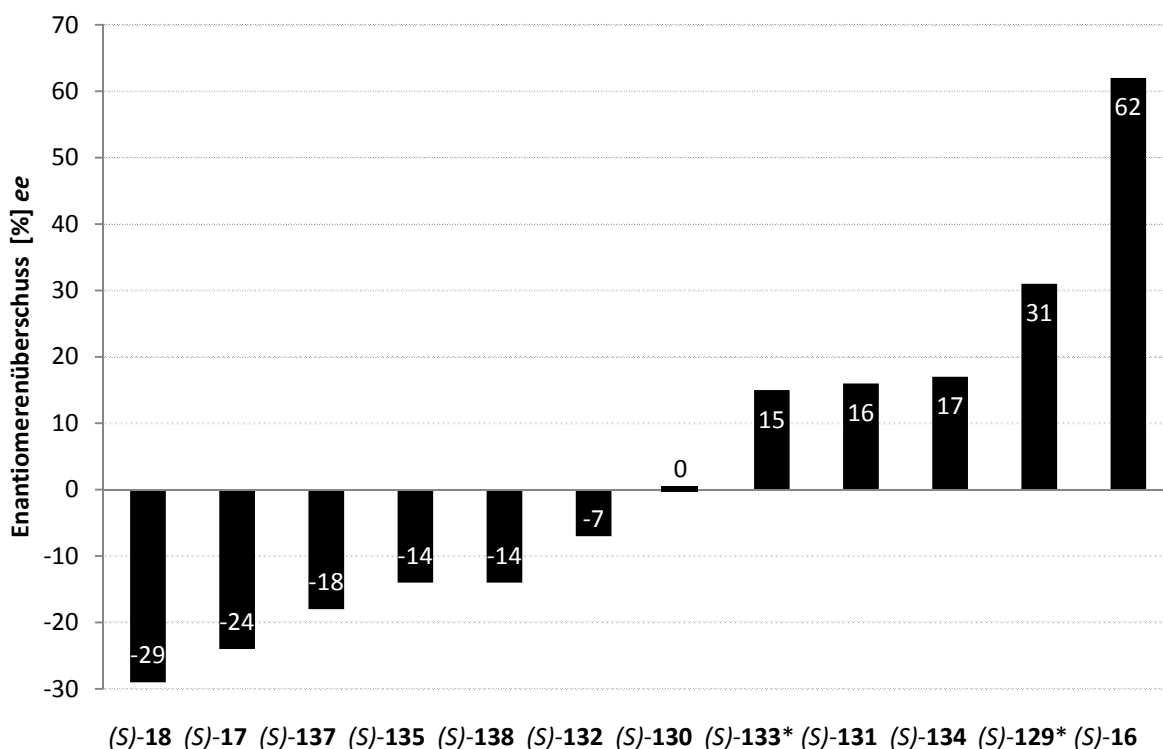
Instabilität der Komplexbindung zwischen Eisen und dem Cyclopentadienonliganden in diesem Komplex zurückzuführen (vgl. Abschnitte 6.1.1 und 6.1.4). Dissoziation liefert unter Zersetzung des Katalysators das stabile Tetracyclone **139**, dessen Präsenz an einer intensiven Rotfärbung erkennbar ist (Abb. 6.33). Ein weiterer Grund für die geringe Ausbeute ist, dass der Phosphoramiditligand im Präkatalysator $(S)\text{-16}$ zunächst aus der von ihm bevorzugten Position unterhalb der Carbonylfunktion des Cyclopentadienonliganden in eine der anderen beiden Bindungsstellen wechseln muss, um am Eisen die für die Wasserstoffspaltung erforderliche freie Koordinationsstelle in der richtigen Position zu generieren (vgl. Abschnitt 6.1.4). Während der Präkatalysator $(S)\text{-16}$ die niedrigste Ausbeute aller untersuchten Präkomplexe liefert, ist der erzielte Enantiomerenüberschuss mit +62 % *ee* der höchste aller durchgeführten Katalysen.

6.2.2.2 Erzielte Enantiomerenüberschüsse

Wie aus den in Abb. 6.34 (S. 123) dargestellten erzielten Enantiomerenüberschüssen ersichtlich ist, variieren diese über einen weiten Bereich von -29 % *ee* bis +62 % *ee* (normiert auf die (S) -Phosphoramiditeisenkomplexe). Alle chiralen Eisenkomplexe, bis auf den (S) -MonoPhos™-Präkatalysator **130**, führen zur bevorzugten Bildung eines der Produktenantiomere (*R*)- oder (*S*)-1-Phenylethanol **12**.

Die chirale Information befindet sich in allen Komplexen in der Chiralitätsachse des Binaphthylsystems beziehungsweise bei den Komplexen $(S)\text{-134}$ und $(S)\text{-18}$ in der des Octahydrobinaphthylsystems. Darüber hinaus handelt es sich, wie bereits in Abschnitt 6.1.4 diskutiert wurde, unter der Voraussetzung eingeschränkter Rotation um die Fe-CpO-Achse bei eben dieser Achse in den Phosphoramiditkomplexen um eine Chiralitätsachse. Die Konfiguration dieser Achse wird jedoch durch die präferierte Substitution eines der drei Carbonylliganden bei der Synthese des chiralen Phosphoramiditeisenpräkatalysators festgelegt, und ist somit

indirekt ebenfalls durch die Konfiguration des Phosphoramidits definiert. Darüber hinaus ist in den aktiven Katalysatoren das Eisenzentrum selbst ein Chiralitätszentrum, wodurch die Bildung verschiedener Diastereomere ermöglicht wird. Dieses Phänomen wird in Abschnitt 6.3.3 im Rahmen der experimentellen Untersuchungen der Reaktionsmechanismen diskutiert.



	18	17	137	135	138	132	130	133	131	134	129	16
R	Me	Et	Me	Me	Me	iPr	Me	Mp ^[1]	Et	Me	Me	Me
R'	Ph	H	F ^[2]	Ph	H	H	H	H	H	H	H	H
Binaphthyl	8H ^[3]	4H ^[4]	4H ^[4]	4H ^[4]	4H ^[4]	4H ^[4]	4H ^[4]	4H ^[4]	4H ^[4]	8H ^[3]	4H ^[4]	4H ^[4]
CpO	THF ^[5]	H ^[6]	THF ^[5]	THF ^[5]	H ^[6]	THF ^[5]	Chx ^[7]	THF ^[5]	THF ^[5]	THF ^[5]	THF ^[5]	Ph ^[8]

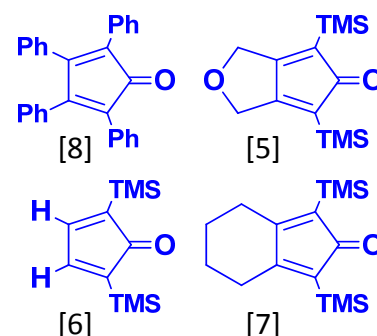
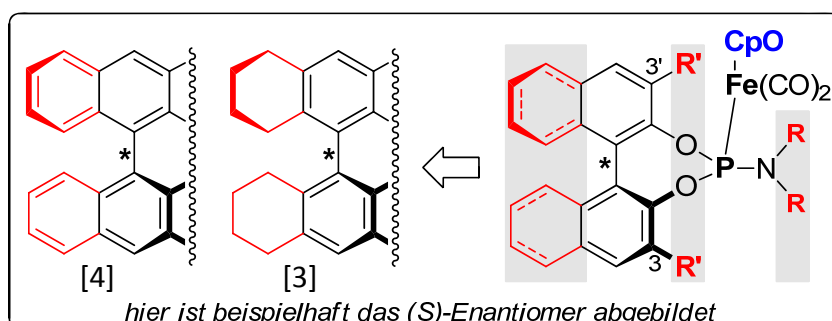


Abb. 6.34 Vergleich der auf die (S)-Phosphoramiditkomplexe normierten erzielten Enantiomerenüberschüsse bei der Hydrierung von Acetophenon **11** zu (R/S)-1-Phenylethanol **12** unter Einsatz chiraler Eisenpräkatalysatoren. *: Diese Katalyse wurde mit dem (R)-Enantiomer durchgeführt und der bestimmte Enantiomerenüberschuss auf das (S)-Enantiomer normiert. [1]: N-Morpholinyl; [2]: 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl.

Die Kombination bestimmter Strukturmerkmale im Cyclopentadienonliganden und im Phosphoramiditliganden führt zur bevorzugten Bildung unterschiedlicher Produktenantiomere. Am Beispiel der enantiomeren Präkatalysatoren (*R*)-**129** und (*S*)-**129** wurde verifiziert, dass enantiomere Katalysatoren entgegengesetzte und vom Betrag gleiche Enantioselektivitäten aufweisen.

Die gemessene Enantioselektivität ist die Summe der durch den chiralen Phosphoramiditliganden induzierten Enantioselektivität und aller anderen Strukturmerkmale, welche diese Basisselektivität entweder verstärken oder reduzieren können. Außerdem können verschiedene diastereomere Katalysatoren mit unterschiedlichen Aktivitäten und Enantioselektivitäten in variablen stöchiometrischen Verhältnissen vorliegen (vgl. Abschnitte 6.1.4 und 6.3.3). Die beobachtete Enantioselektivität setzt sich dann aus den durch die verschiedenen Diastereomere katalysierten Reaktionen unter Berücksichtigung ihres Anteiles an der Katalysatorgesamtmenge, ihrer Aktivität, und ihrer Enantioselektivität zusammen.

Durch die Abspaltung des Phosphoramiditliganden aus dem Eisenkomplex können außerdem achirale Eisenkatalysatoren gebildet werden, welche eine sehr hohe katalytische Aktivität, aber keine Enantioselektivität aufweisen (vgl. Abschnitt 6.2.1). Auch das Vorliegen einer kleinen Menge achiralen Katalysators kann deshalb den beobachteten Enantiomerenüberschuss stark reduzieren.

Vor dem Hintergrund dieser komplexen Zusammenhänge werden im Folgenden die Einflüsse verschiedener Strukturmerkmale auf die Enantioselektivität der Hydrierung von Acetophenon **11** zu (*R/S*)-1-Phenylethanol **12** ohne Berücksichtigung des Vorliegens verschiedener Diastereomere und des Vorliegens achiraler Katalysatoren untersucht.

▪ Einfluss der Struktur des Cyclopentadienonliganden auf die Enantioselektivität

Die in Abb. 6.35 (S. 125) gezeigten vier Präkatalysatoren unterscheiden sich nur durch ihre unterschiedlichen Cyclopentadienonliganden voneinander. Im Falle des Präkatalysators (*S*)-**130** wird die durch den Phosphoramiditliganden induzierte Enantioselektivität (im Folgenden als dessen „natürliche“ Enantioselektivität bezeichnet) durch den Cyclopentadienonliganden genau kompensiert, so dass die Reaktion symmetrisch verläuft. Bereits die Änderung des dem aktiven Zentrum abgewandten Restes im Cyclopentadienonliganden (in Abb. 6.35, S. 125 in roter Farbe hervorgehoben) von einem reinen Alkylrest in (*S*)-**130** zum cyclischen Ether in (*S*)-**129** macht den Unterschied zwischen vollständig symmetrischer Reaktion (0% *ee*) und sig-

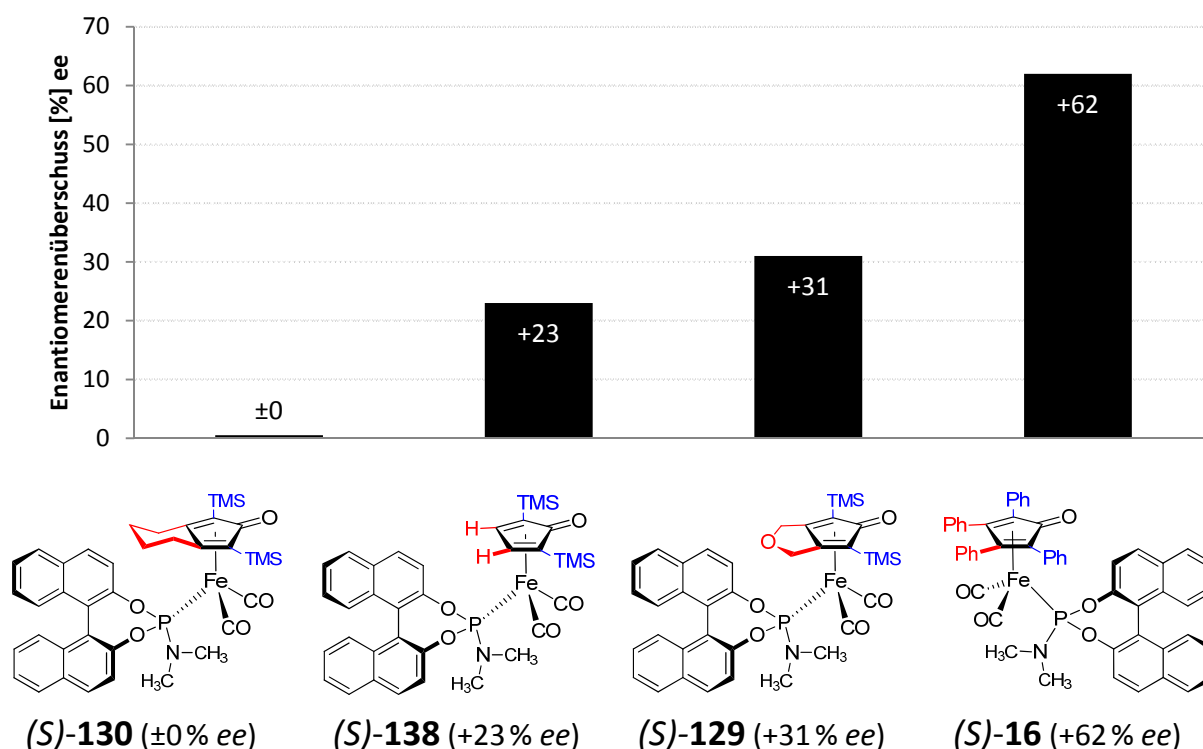


Abb. 6.35 Die vier verwendeten (*S*)-MonoPhos™-Eisenpräkatalysatoren (*S*)-130, (*S*)-129, (*S*)-138 und (*S*)-16 mit den erzielten Enantiomerenüberschüssen in der Hydrierung von Acetophenon **11** zu (*R/S*)-1-Phenylethanol (*R/S*)-**12**. Unterschiede zwischen den Strukturen sind farbig hervorgehoben. In dem Diagramm sind die erzielten Enantiomerenüberschüsse der Hydrierung von Acetophenon **11** dargestellt.

nifikant asymmetrischer Reaktion (+31 % ee) aus. Auch die kleinsten denkbaren Substituenten (zwei Wasserstoffatome) an diesen Positionen in Komplex (*S*)-138 führen zu einem signifikanten Enantiomerenüberschuss (+23 % ee). Die hier modifizierten Reste befinden sich weit entfernt vom aktiven Zentrum des Katalysators und treten nicht mit dem Substrat in Wechselwirkung. Sie können sich allerdings auf die Orientierung des Phosphoramiditliganden auswirken, und somit indirekt die Enantioselektivität beeinflussen. Der Eisenkomplex (*S*)-16 weist mit +62 % ee einen doppelt so großen Enantiomerenüberschuss wie (*S*)-129 auf und nimmt aufgrund seiner Struktur eine Sonderstellung unter allen Eisenkomplexen ein (vgl. Abschnitt 6.1.4): Er ist der einzige untersuchte Phosphoramiditeisenpräkomplex, in dem sich der Phosphoramiditligand, aufgrund der sterischen Einflüsse der vier Phenylgruppen des Cyclopentadienonliganden, bevorzugt unterhalb der Carbonylgruppe des Cyclopentadienonliganden befindet. Zur Einnahme der katalytisch aktiven Anordnung muss daher zunächst eine Drehung um die Fe-CpO-Achse oder alternativ ein Ligandenshift stattfinden. Demzufolge lässt die vom Präkatalysator (*S*)-16 ermittelte Struktur im Kristall (Abb. 5.29, S. 67) keine Rückschlüsse auf die Geometrie des aktiven Katalysators zu. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der vier

Phenylringe im Cyclopentadienonliganden kann sich die Anordnung des Phosphoramiditliganden im aktiven Katalysator von der Anordnung in den anderen Katalysatoren unterscheiden, und somit einen stärkeren Einfluss auf die Orientierung des Substrates und dadurch auf den resultierenden Enantiomerenüberschuss ausüben. Es könnte auch durch die „propellerartige“ Anordnung der Phenylreste im Cyclopentadienonliganden ein weiteres Chiralitätsselement gebildet werden.

▪ Einfluss der Struktur des Binaphthylsystems auf die Enantioselectivität

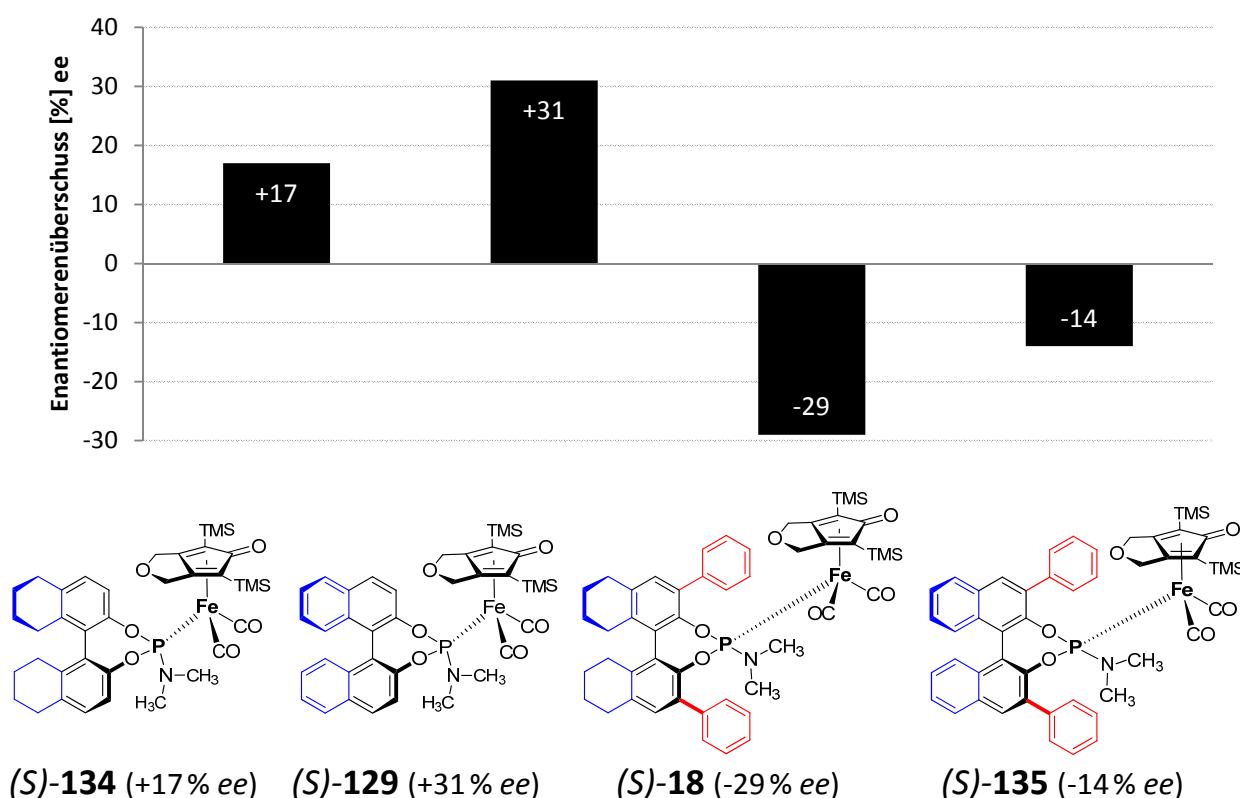


Abb. 6.36 Die beiden Octahydrobinaphthylkomplexe (*S*)-134 und (*S*)-18 und die entsprechenden Binaphthylkomplexe (*S*)-129 und (*S*)-135. Strukturelle Unterschiede sind farbig hervorgehoben. In dem Diagramm sind die erzielten Enantiomerenüberschüsse bei der Hydrierung von Acetophenon **11** dargestellt.

In den beiden Phosphoramiditliganden (*S*)-134 und (*S*)-18 liegt das Binaphthylsystem teilweise hydriert vor. Ein Vergleich zwischen den mit diesen beiden Präkatalysatoren und den mit den analogen Komplexen (*S*)-129 und (*S*)-135 erzielten Enantiomerenüberschüssen zeigt, dass die octahydrobinaphthylbasierten Komplexe deutlich „negativere“ Enantiomerenüberschüsse erzeugen als diejenigen mit vollständig aromatischen Binaphthylsystemen (Abb. 6.36). Als Folge dessen hat der Komplex (*S*)-134 gegenüber dem analogen Komplex (*S*)-129 eine verringerte

Enantioselektivität, während derselbe Effekt im Komplex (*S*)-**18** zu einer im Vergleich zu (*S*)-**135** erhöhten Selektivität führt.

Die teilweise Hydrierung zum Octahydrobinaphthylsystem hat einen der „natürlichen“ Enantioselektivität des Binaphthylgrundgerüsts entgegengesetzten Effekt.

▪ **Einfluss der Struktur der Aminfunktion im Phosphoramiditliganden auf die Enantioselektivität**

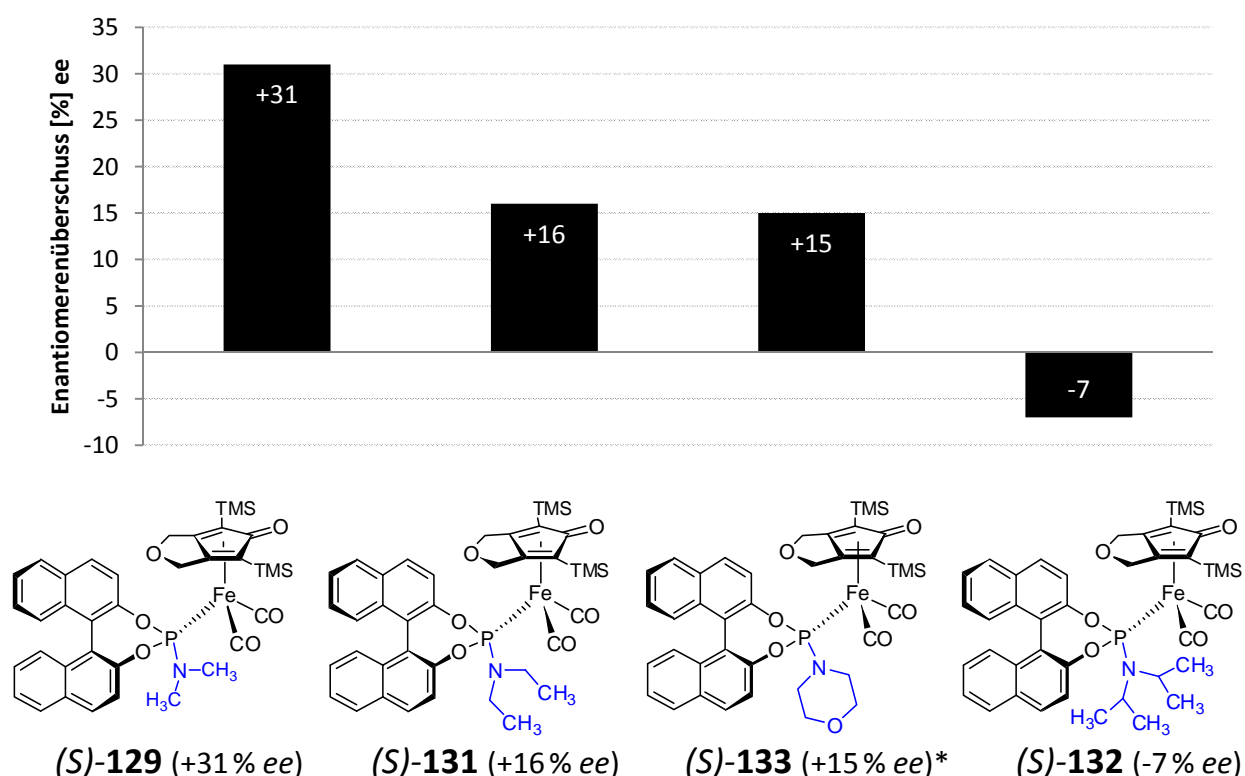


Abb. 6.37 Vier Phosphoramiditeisenkomplexe (*S*)-**129**, (*S*)-**131**, (*S*)-**132** und (*S*)-**133**, die sich nur durch die Struktur der Aminreste (hier in **blauer Farbe** dargestellt) der Phosphoramiditliganden voneinander unterscheiden. In dem Diagramm sind die erzielten Enantiomerenüberschüsse bei der Hydrierung von Acetophenon **11** dargestellt.

*: Die Katalyse wurde mit Präkatalysator (*R*)-**133** durchgeführt, der -15 % ee lieferte.

Die vier in Abb. 6.37 gezeigten Phosphoramiditeisenpräkatalysatoren unterscheiden sich nur durch die Struktur der Amingruppen in den Phosphoramiditliganden voneinander. Der Komplex (*S*)-**129** mit den kleinsten Resten am Aminstickstoffatom (Methylgruppen) lieferte mit +31% ee den größten Enantiomerenüberschuss. Je größer und sperriger die Reste am Aminstickstoffatom sind, desto kleiner ist der gebildete Anteil des von (*S*)-**129** bevorzugt erzeugten Produktenantimere. Der Eisenkomplex (*S*)-**133** nimmt hierbei eine Sonderstellung ein, da die Sterik des Morpholinylrestes nicht ohne weiteres mit der Sterik der einfachen Alkylreste in den anderen Komplexen vergleichbar ist. Der Eisenkomplex (*S*)-**131** liefert noch einen halb so

großen positiven Enantiomerenüberschuss (+16%) wie der Komplex (*S*)-**129**. Der Eisenkomplex (*S*)-**132** bildet mit -7% *ee* bevorzugt das andere Produktenantiomer (*R*)-**12**. Die Einführung großer Reste am Aminstickstoffatom wirkt demnach der vom Binaphthylsystem induzierten Selektivität entgegen und kann wie bei Komplex (*S*)-**132** sogar zur Umkehrung der Selektivität führen.

Dieser Trend bestätigt sich bei Betrachtung der mit den beiden in Abb. 6.38 gezeigten Komplexen (*S*)-**138** und (*S*)-**17** erzielten Enantiomerenüberschüsse. Die größeren Ethylreste am Aminstickstoffatom in (*S*)-**17** führen gegenüber Komplex (*S*)-**138** zu einem um 10% „negativeren“ Enantiomerenüberschuss von -24%.

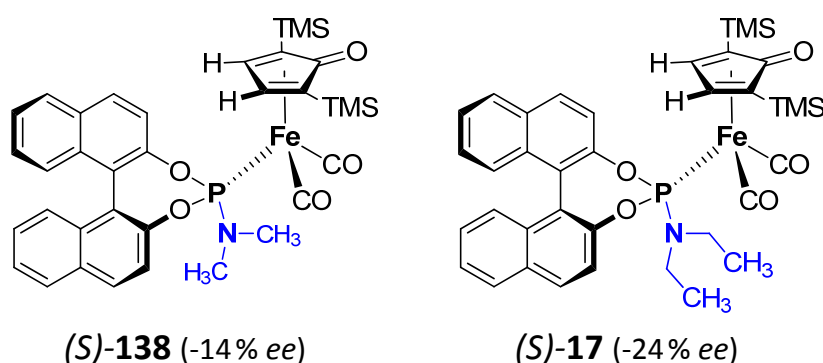


Abb. 6.38 Die beiden Komplexe (*S*)-**138** und (*S*)-**17**, welche sich nur durch die Strukturen der Amingruppen voneinander unterscheiden.

Dieser der Selektivität des Binaphthylsystems entgegenwirkende Effekt könnte auf eine konformative Änderung der Komplexstruktur in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der Amingruppe zurückzuführen sein. So könnte je nach Größe des Aminrestes der Phosphoramiditligand anders zum Eisen orientiert sein und somit in eine Anordnung übergehen, in der das andere Produktenantiomer bevorzugt gebildet wird.

▪ Einfluss der Reste in 3- und 3'-Position im Phosphoramiditliganden auf die Enantioselektivität

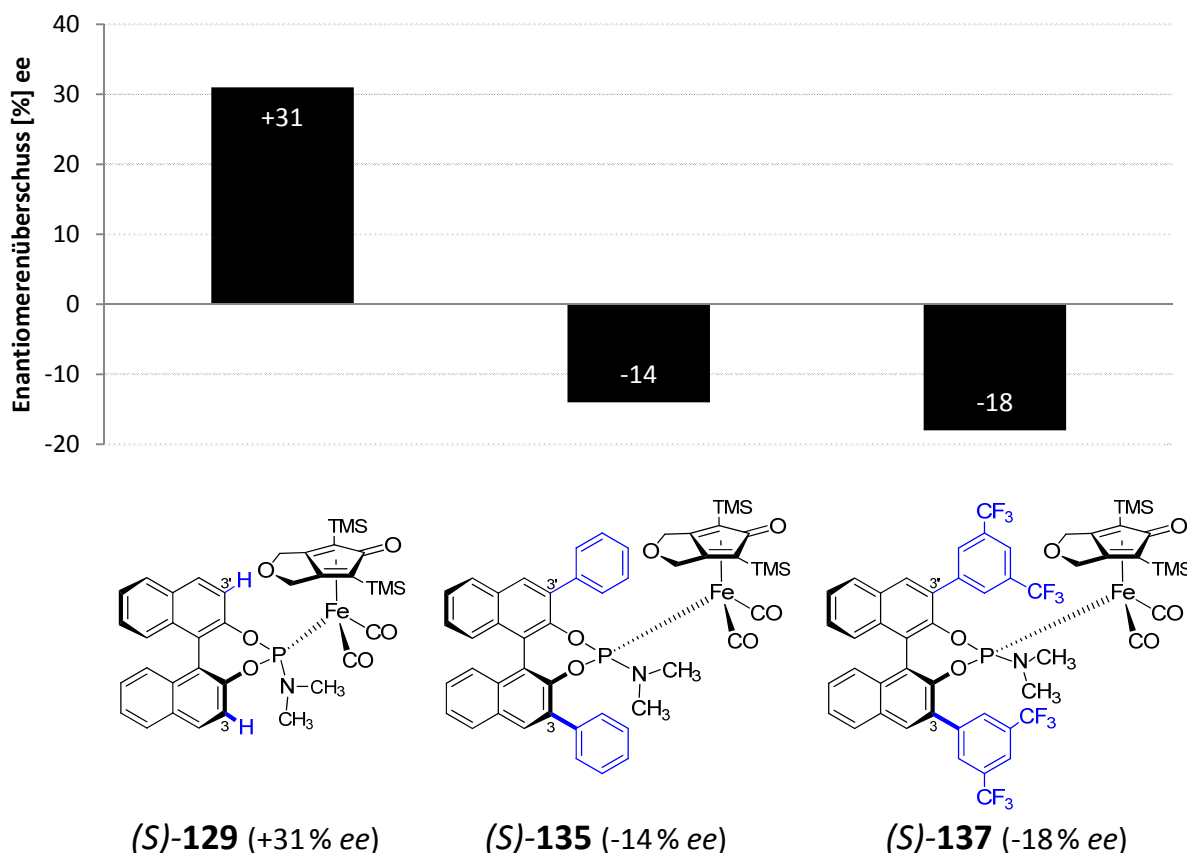


Abb. 6.39 Die drei Präkatalysatoren (*S*)-129, (*S*)-135 und (*S*)-137, die sich nur durch die Substituenten in 3- und in 3'-Position des Binaphthylsystems voneinander unterscheiden. In dem Diagramm sind die erzielten Enantiomerenerüberschüsse bei der Hydrierung von Acetophenon **11** dargestellt.

Die drei in Abb. 6.39 gezeigten Phosphoramiditeisenpräkatalysatoren (*S*)-129, (*S*)-135 und (*S*)-137 tragen unterschiedliche Substituenten in 3- und in 3'-Position des Binaphthylringsystems. Der (*S*)-MonoPhosTM-Präkatalysator (*S*)-129 mit den im Vergleich kleinsten Substituenten (Wasserstoffatomen) in 3- und in 3'-Position des Binaphthylringsystems induziert einen großen positiven Enantiomerenerüberschuss (+31% ee), die beiden anderen Komplexe mit größeren Substituenten weisen eine umgekehrte Selektivität auf (-14% ee; -18% ee).

Die Präsenz großer Substituenten in 3- und in 3'-Position des Binaphthyls wirkt der „natürlichen“ durch den Phosphoramiditliganden induzierten Enantioselektivität entgegen, und bewirkt eine Differenz von etwa 50% ee zwischen den durch die Präkatalysatoren (*S*)-129 und (*S*)-137 gebildeten Produktenantiomeren.

Der gleiche Effekt tritt bei den Präkatalysatoren (*S*)-134 und (*S*)-18 auf, welche Phosphoramiditliganden mit Octahydrobinaphthylsystemen enthalten (Abb. 6.40, S. 130).

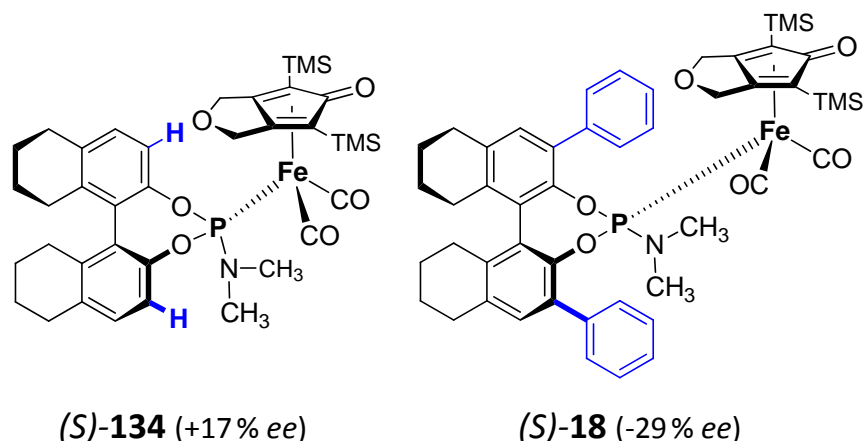


Abb. 6.40 Die beiden Präkatalysatoren *(S)*-**134** und *(S)*-**18** mit Octahydrobinaphthylphosphoramiditliganden. Weiterhin sind die bei der Hydrierung von Acetophenon **11** mit diesen Präkatalysatoren erzielten Enantiomerenüberschüsse angegeben.

6.2.2.3 Zeitliche Abhängigkeit der Katalysatoraktivität und -selektivität

In Abb. 6.41 (S. 131) sind die Veränderungen von Umsatz, Ausbeute und Enantiomerenüberschuss für die Reaktion des aus dem Präkatalysator *(S)*-**17** durch Bestrahlung *in situ* generierten Katalysators mit Acetophenon **11** graphisch dargestellt. Längere Reaktionszeit nach der Bestrahlung führt demzufolge zum Fortschreiten der Reaktion – der *in situ* generierte Katalysator ist also weiterhin katalytisch aktiv.

In den ersten 21 Stunden nach der Bestrahlung wird der stattgefunden Umsatz praktisch vollständig in Ausbeute umgesetzt, das heißt: Das Acetophenon **11** wird zu 1-Phenylethanol **12** hydriert. Bei längerer Reaktionszeit findet zwar weiterhin Umsatz von Acetophenon **11** statt, allerdings wird nun praktisch kein 1-Phenylethanol **12** mehr gebildet.

Umgekehrt verhält es sich mit dem Enantiomerenüberschuss: Die unmittelbar nach der dreistündigen Bestrahlungszeit untersuchte Reaktionsmischung weist mit -27 % ee den höchsten Enantiomerenüberschuss auf. Nach weiteren 21 Stunden beträgt der Enantiomerenüberschuss noch -24 %, nach weiteren 96 Stunden nur noch -19 %. Weiterhin fällt auf, dass sich mit der Reduzierung der Katalysatoraktivität (erkennbar am Abflachen der Umsatzkurve) auch die Verringerung des Enantiomerenüberschusses verlangsamt. Dies lässt vermuten, dass eine Katalysatorspezies für beide Vorgänge verantwortlich ist.

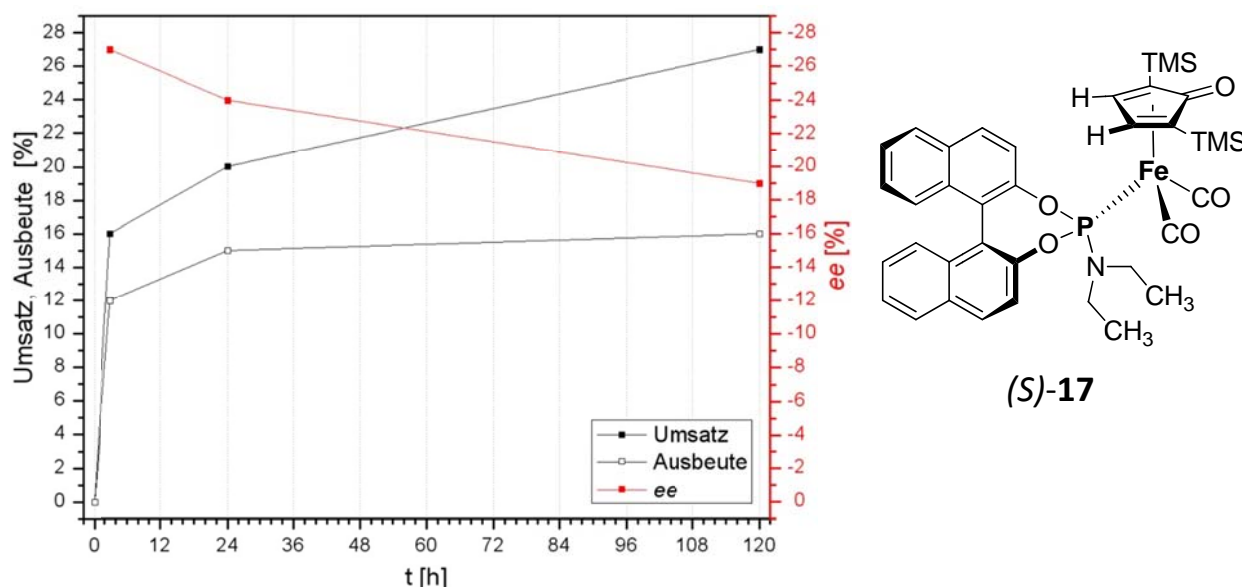


Abb. 6.41 Die gaschromatographisch bestimmte Veränderung von Umsatz, Ausbeute und Enantiomerenüberschuss mit der Zeit für die Reaktion des aus Präkatalysator *(S)*-**17** *in situ* hergestellten Katalysators mit Acetophenon **11**.

Eine gewisse Katalysatoraktivität ist auch noch nach mehreren Tagen vorhanden und führt zur Umsetzung des Ketons, gleichzeitig reduziert sich jedoch der Enantiomerenüberschuss. Für diese Beobachtung gibt es mehrere mögliche Erklärungen:

1. Es findet Racemisierung des enantiomerenangereicherten 1-Phenylethanol **12** statt. Hierfür muss (aufgrund der veränderten beobachteten Selektivität) ein anderer Katalysator als der aus dem Präkatalysator *(S)*-**17** erzeugte Katalysator *(S)*-**163** verantwortlich sein, wie beispielsweise der durch Dissoziation des Phosphoramiditliganden aus *(S)*-**17** entstehende achirale Eisenkatalysator **102** (Abb. 6.42, S. 132).
2. Es findet Umsetzung von Acetophenon **11** zum 1-Phenylethanol **12** mit verringerter Enantioselektivität statt. Auch hierfür könnte der achirale Katalysator **102** verantwortlich sein (Abb. 6.42, S. 132).

Für diese Erklärungen spricht, dass bei massenspektrometrischen Untersuchungen der Katalyse-Reaktionsmischungen neben den Signalen der Massen der erwarteten Katalysatoren auch häufig die Signale der zu den achiralen Eisenhydridkomplexen gehörenden Massen detektiert wurden.

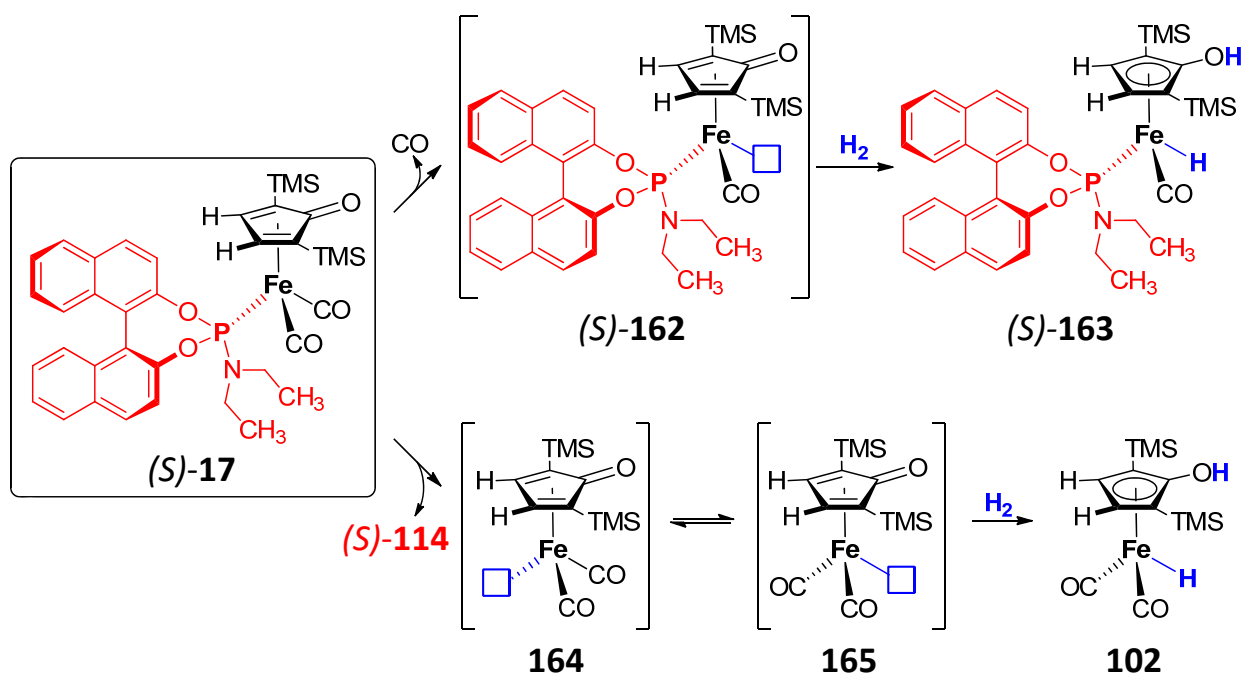


Abb. 6.42 Generierung des chiralen Katalysators **(S)-163** durch Decarbonylierung, und des achiralen Katalysators **102** durch Abspaltung des Phosphoramiditliganden **(S)-114** aus Komplex **(S)-17**. Blaue Kästen stellen freie Koordinationsstellen dar.

6.2.2.4 Lösemittelabhängigkeit und Transferhydrierung in 2-Propanol

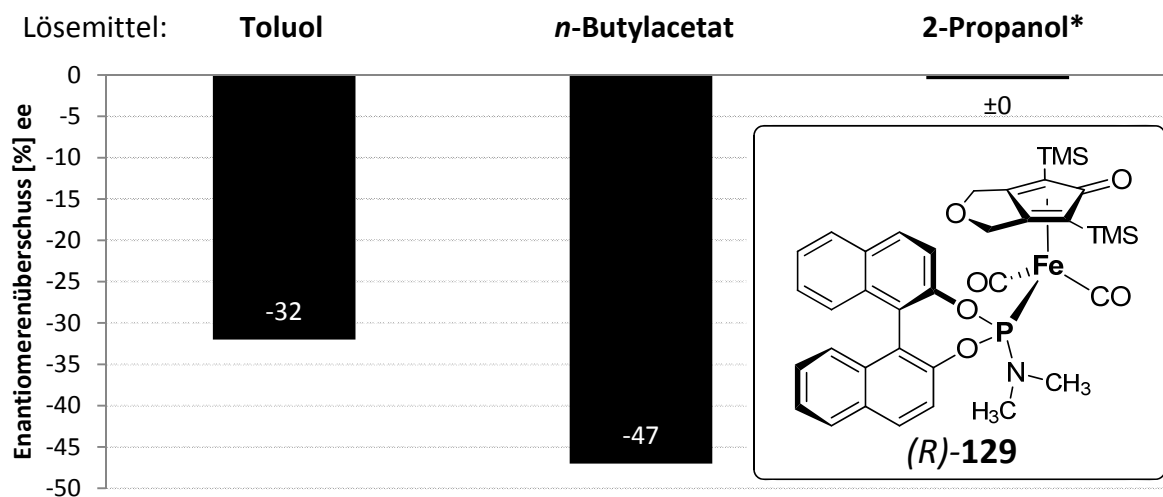


Abb. 6.43 Einfluss des Lösemittels auf die erzielten Enantiomerenüberschüsse in der Hydrierung von Acetophenon **11** durch den Katalysator **(R)-129**. *: Die Reaktionsmischung wurde drei Tage lang unter Schutzgasatmosphäre mit UV-Licht ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) bestrahlt, während in den anderen beiden Lösemitteln für drei Stunden unter Wasserstoffatmosphäre (10 bar) bestrahlt und dann weitere 21 Stunden ohne Bestrahlung gerührt wurde.

In Abb. 6.43 sind die in verschiedenen Lösemitteln erzielten Enantiomerenschüsse bei der Hydrierung von Acetophenon **11** unter Einsatz des Präkatalysators **(R)-129** dargestellt. Die Verwendung von *n*-Butylacetat als Lösemittel bewirkt einen um 15 % größeren negativen Enan-

tiomerenüberschuss (-47% *ee*) gegenüber der in Toluol durchgeführten Reaktion (-32% *ee*). Bei der Verwendung von 2-Propanol als Lösemittel wurde kein Enantiomerenüberschuss induziert (0% *ee*).

Der erzielte Umsatz an Acetophenon **11** und die erzielte Ausbeute an 1-Phenylethanol **12** in *n*-Butylacetat (Umsatz: 35%, Ausbeute: 27%) und in 2-Propanol (Umsatz: 28%, Ausbeute: 12%) liegen in der gleichen Größenordnung wie die in Toluol bestimmten Werte (Umsatz: 26-43%, Ausbeute: 18-36%). Wird allerdings berücksichtigt, dass die Reaktionszeit bei der in 2-Propanol durchgeführten Reaktion das Dreifache der Reaktionszeiten der anderen Katalysen betrug, und dass während der gesamten Reaktionszeit UV-Licht eingestrahlt wurde, so kann von einer reduzierten Reaktivität in diesem Lösemittel ausgegangen werden.

Die in 2-Propanol durchgeführte Reaktion läuft nach einem anderen Reaktionsmechanismus ab als die Reaktionen in den anderen Lösemitteln. Es handelt sich um eine Transferhydrierung, in der das 2-Propanol nicht nur das Lösemittel, sondern gleichzeitig auch die Wasserstoffquelle ist. Der für die Transferhydrierung erwartete Reaktionsmechanismus ist in Abb. 6.44 abgebildet.

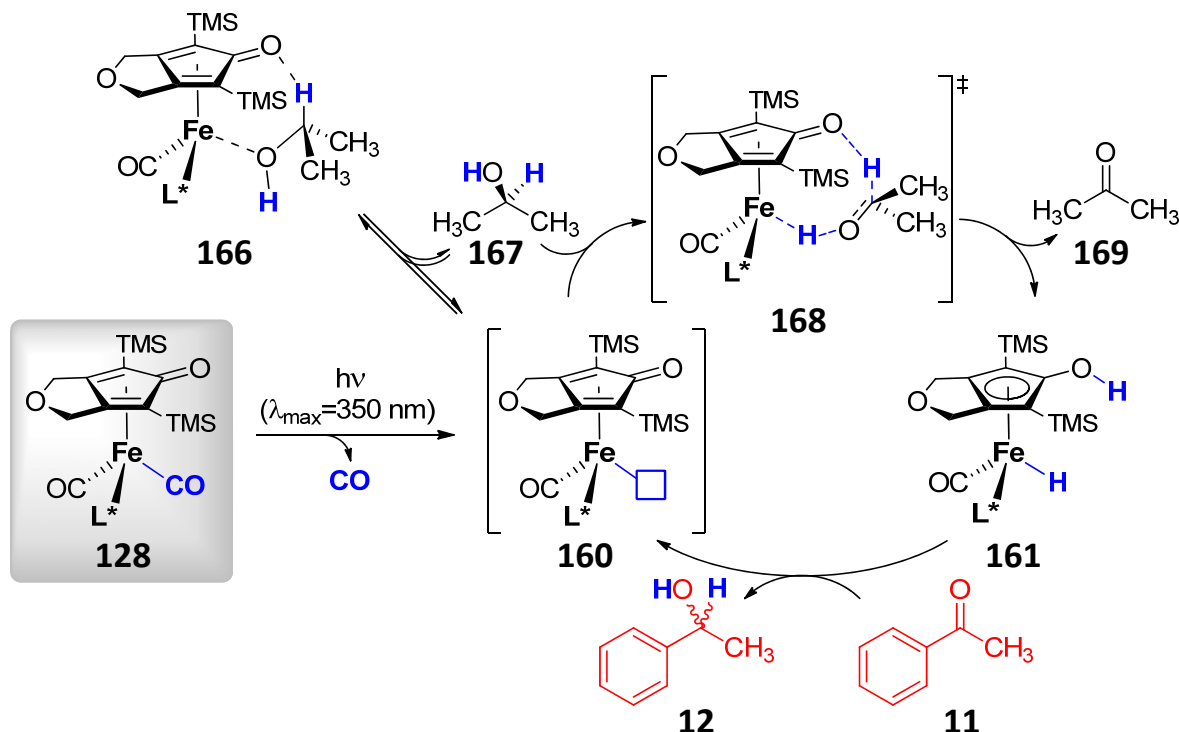
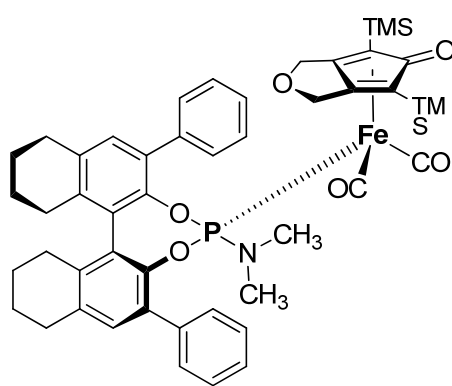


Abb. 6.44 Postulierter Reaktionsmechanismus der Transferhydrierung von Acetophenon **11** unter Verwendung von 2-Propanol als Wasserstoffquelle mit photochemischer Überführung des Präkatalysators **128** in den Katalysezyklus. Der blaue Kasten stellt eine freie Koordinationsstelle dar.

Die beobachtete reduzierte Reaktivität des Katalysators in 2-Propanol kann durch die Inhibition des Katalysators unter Bildung eines stabilen Substratkomplexes **166** mit Isopropanol (welches als Lösemittel in großem Überschuss vorhanden ist) erklärt werden. Auch eine irreversible Zersetzung des Katalysators in dem alkoholischen Lösemittel ist denkbar.

Der Verlust jeglicher Enantioselektivität in dem Transferhydrierungsexperiment (0% *ee*) deutet auf eine Abspaltung des chiralen Phosphoramiditliganden hin. Einen noch deutlich geringeren Umsatz von 3% (Ausbeute: 2%) und erneut kein Enantiomerenüberschuss (0% *ee*) wurde bei Verwendung des Octahydrobinaphthylphosphoramiditpräkatalysators (*S*)-**18** erzielt (Abb. 6.45).



(*S*)-**18** (3% Umsatz, 2% Ausbeute, 0% *ee*)

Abb. 6.45 Der unter Transferhydrierungsbedingungen mit Acetophenon **11** umgesetzte Präkatalysator (*S*)-**18** und die erzielten Katalyseergebnisse.

6.3 Diskussion der Reaktionsmechanismen

6.3.1 ^{57}Fe -mößbauerspektroskopische Studien

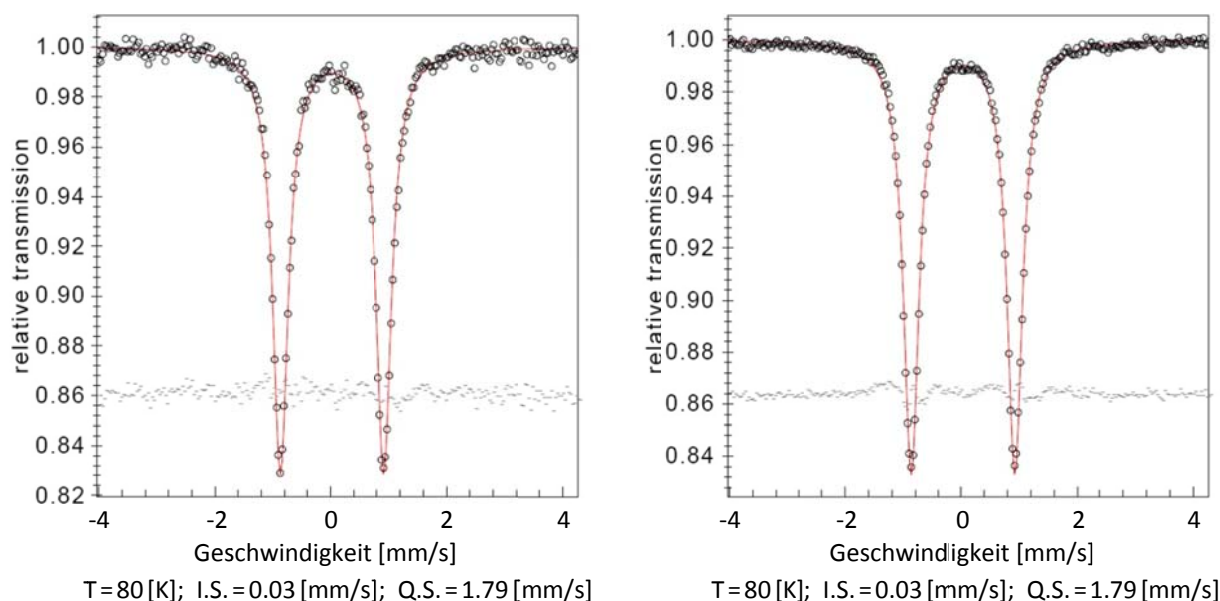


Abb. 6.46 Die von Eisenhydridkomplex **10** als Feststoff (links) und gelöst in Benzol (rechts) aufgenommenen ^{57}Fe -Mößbauerspektren (I.S.: Isomerieverschiebung; Q.S.: Quadrupolaufspaltung). Die durchgezogenen Linien sind Fits mit Lorentzlinien an die experimentellen Daten.

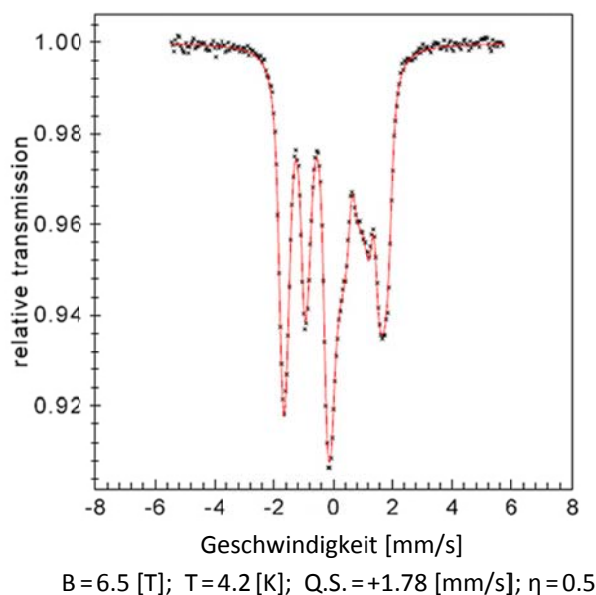
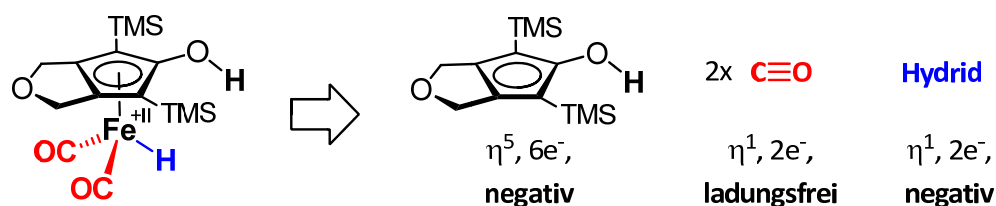


Abb. 6.47 Das gemessene magnetische ^{57}Fe -Mößbauerspektrum von Komplex **10** in Benzol (Q.S.: Quadrupolaufspaltung; η : Asymmetrieparameter). Die durchgezogene Linie ist das simulierte Spektrum für $S=0$.

Die beiden in Abb. 6.46 gezeigten ^{57}Fe -Mößbauerspektren des Eisenhydridkatalysators **10** (Abb. 6.48, S. 136) als Festkörper und gelöst in Benzol zeigen gut aufgelöste Quadrupoldoublets mit gleicher Isomerieverschiebung und gleicher Quadrupolaufspaltung. Hieraus wird auf eine hohe Reinheit und auf das Vorliegen derselben Eisenpezies im Feststoff und in Lösung geschlossen. Die niedrige beobachtete Isomerieverschiebung von 0.03 mm/s ist charakteristisch für Eisen in niedrigen Oxidationsstufen (0, +I, +II). Aus dem in Abb. 6.47 gezeigten magnetischen ^{57}Fe -Mößbauerspektrum derselben in Benzol gelösten Probe ist ersicht-



10 Der Komplex ist neutral mit zwei negativen Liganden $\rightarrow \text{Fe}^{+II}$, d^6 , $18e^-$.

Abb. 6.48 Bestimmung der (formalen) Oxidationsstufe +II des Metalls im Eisenhydridkatalysator **10**.

lich, dass es sich um eine diamagnetische Verbindung handelt, was das einwertige Eisen Fe^{+1} ausschließt und noch mit dem Vorliegen von Fe^{+0} (*low spin*) oder Fe^{+II} (*low spin*) vereinbar ist. Im untersuchten Komplex **10** liegt das Eisen in der Oxidationsstufe +II vor (Abb. 6.48), was im Einklang zu den gemessenen ^{57}Fe -Mößbauerspektren steht.

In Abb. 6.49 sind ^{57}Fe -Mößbauerspektren und Parameter der nativen Hydrogenase **4** und des durch Kohlenstoffmonoxid oder Cyanid inhibierten Enzyms **170** bzw. **171** aus der Literatur gezeigt.^[89] Die von Eisenkatalysator **10** aufgenommenen ^{57}Fe -Mößbauerspektren und die ^{57}Fe -Mößbauerparameter sind denen der Hmd-Hydrogenase **4**, trotz unterschiedlicher Liganden, sehr ähnlich. Die Ähnlichkeit der Spektren ist aber auch zu erwarten, da dieses spektroskopische Verhalten (insbesondere die ermittelte Isomerieverschiebung nahe Null) allgemein für niedrig-valentes *low-spin* Eisen mit Carbonylliganden typisch ist.^[90]

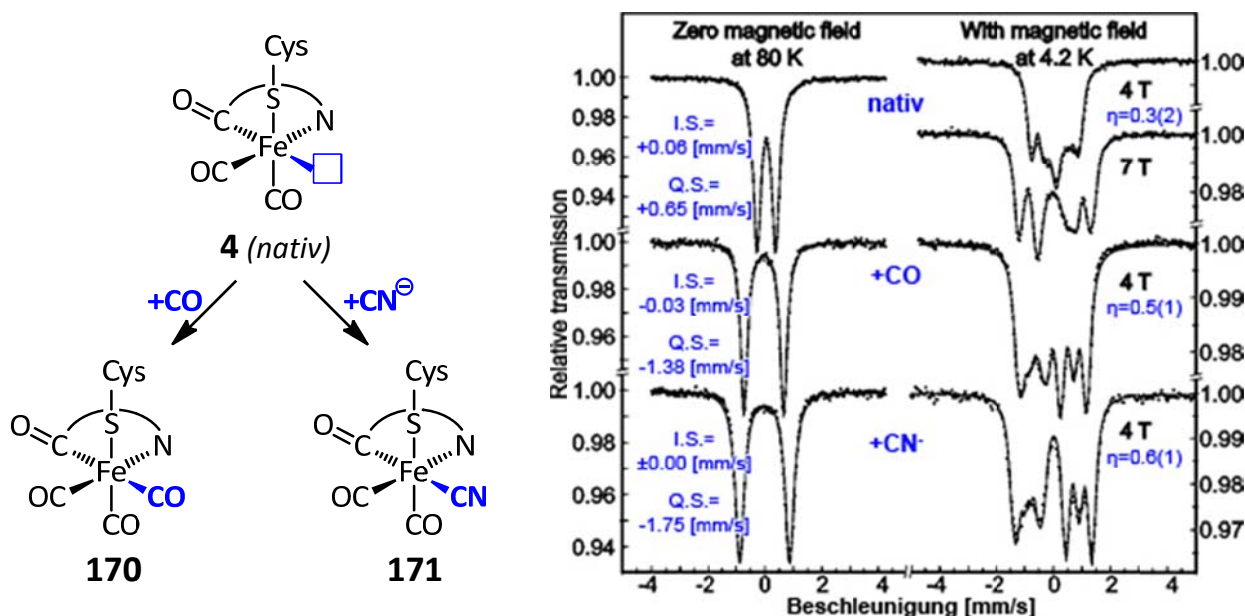
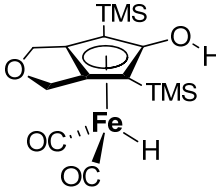
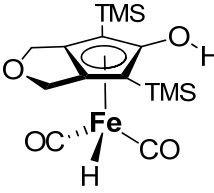


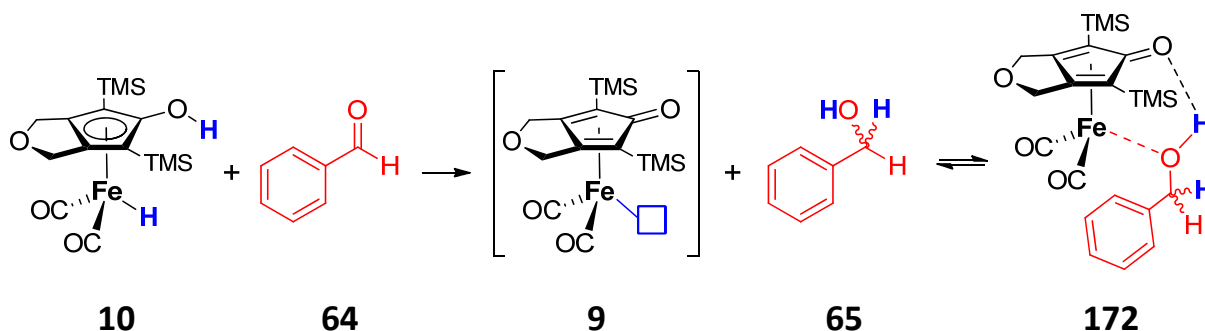
Abb. 6.49 ^{57}Fe -Mößbauerspektren von Hmd **4** aus der Literatur (rechts).^[89] Diese zeigen in der ersten Zeile die Spektren des Enzyms Hmd in seiner nativen Form **4**, in der zweiten Zeile die Spektren des durch Kohlenstoffmonoxid inhibierten Enzyms **170** und in der dritten Zeile die Spektren des durch Cyanid inhibierten Enzyms **171**. Die erste Spalte zeigt hier die ^{57}Fe -Mößbauerspektren ohne externes magnetisches Feld, die Spektren in der zweiten Spalte sind magnetische Mößbauerspektren in einem externen Magnetfeld der angegebenen Feldstärke. Der blaue Kasten stellt eine freie Koordinationsstelle dar, die auch durch ein Wasserstoffatom besetzt sein kann.

Tab. 4 Vergleich von gemessenen mit berechneten ^{57}Fe -Mößbauerparametern.

		 10	 142
	gemessene Werte	berechnete Werte	berechnete Werte
Isomerieverschiebung I.S. [mm/s]	+0.03	-0.001	+0.21
Quadrupolaufspaltung Q.S. [mm/s]	+1.79	+2.27	+2.06
Asymmetrieparameter η	+0.5	+0.88	+0.53

Um die Genauigkeit bei der Berechnung von Mößbauerparametern abzuschätzen, wurden letztere für den Eisenkatalysator **10** und dessen Rotationsisomer **142**, in dem ein Carbonylligand und das Hydrid ihre Position getauscht haben, berechnet (Tab. 4). Die Differenz zwischen gemessener und berechneter Isomerieverschiebung für den Katalysator **10** ist mit $\Delta\text{I.S.} = 0.03 \text{ mm/s}$ sehr klein, die Quadrupolaufspaltung wird dagegen in der Rechnung mit $\Delta\text{Q.S.} = 0.48 \text{ mm/s}$, und der Asymmetrieparameter mit $\Delta\eta = 0.38$ überbewertet. Wenn berücksichtigt wird, dass die Quadrupolaufspaltung Q.S. sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann, dann liegt hier eine qualitative Übereinstimmung vor. Bei den zur Kontrolle berechneten Werten des Rotationsisomers **142** wird insbesondere die Isomerieverschiebung stark überbewertet, während die anderen beiden Parameter gut mit den experimentellen Daten vereinbar wären.

Des Weiteren war der Katalysator **10** mit Benzaldehyd **64** umgesetzt worden (Abb. 6.50) und die resultierende Reaktionsmischung erneut ^{57}Fe -mößbauerspektroskopisch untersucht worden (Abb. 6.51, S. 138). Hierbei wurde eine deutlich größere Isomerieverschiebung von

**Abb. 6.50** Nach Umsetzung des Katalysators mit Benzaldehyd in Betracht gezogene vorliegende Eisenkomplexe **9** und **172**.

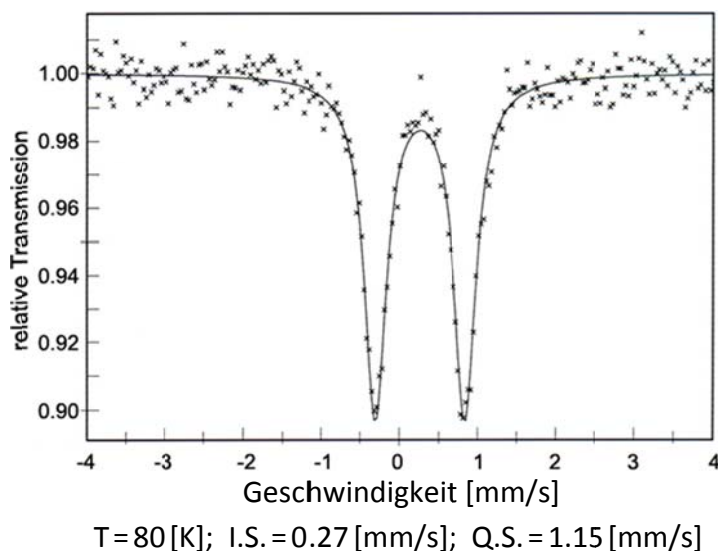
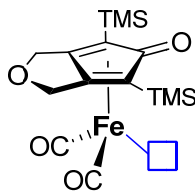
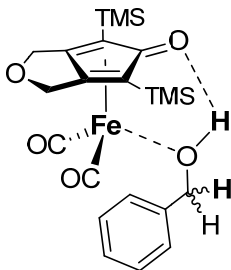


Abb. 6.51 Das von einer Mischung von Benzaldehyd **64** und Eisenhydridkomplex **10** in Benzol aufgenommene ^{57}Fe -Mössbauerspektrum. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mit einer Lorentzlinie an die experimentellen Daten. (I.S.: Isomerieverschiebung; Q.S.: Quadrupolaufspaltung).

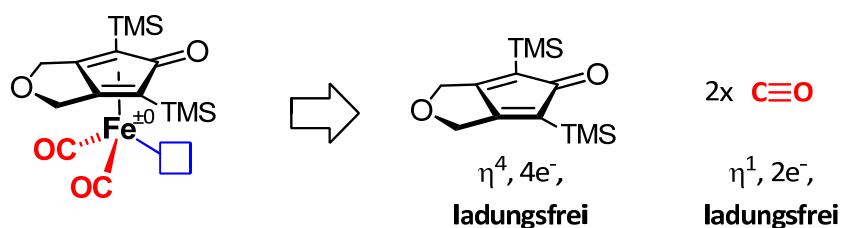
I.S. = 0.268 mm/s und eine kleinere Quadrupolaufspaltung von Q.S. = 1.145 mm/s gemessen als für den Eisenhydridkatalysator **10**, was auf ein deutlich verändertes chemisches und elektronisches Umfeld des niedervalenten Eisenatoms hindeutet.

Als mögliche vorliegende Produkte nach der Reaktion von Komplex **10** mit Benzaldehyd **64** wurden die beiden in Abb. 6.50 (S. 137) gezeigten Eisenkomplexe **9** und **172** in Betracht gezogen. Die experimentell bestimmten und die berechneten ^{57}Fe -Mössbauerparameter für diese beiden möglichen Produkte sind in Tab. 5 aufgeführt. Innerhalb der erwarteten Fehler-toleranzen (vgl. die Auswertung der ^{57}Fe -Mössbauerspektren von Komplex **10** zuvor in diesem Abschnitt) liegt demnach eine gute Übereinstimmung der für den dehydrogenierten Eisenkomplex **9** berechneten Werte mit den experimentell bestimmten Werten vor.

Tab. 5 Vergleich von gemessenen mit berechneten ^{57}Fe -Mössbauerparametern.

			
		9	172
	gemessene Werte	berechnete Werte	berechnete Werte
Isomerieverschiebung I.S. [mm/s]	+0.27	+0.275	+0.204
Quadrupolaufspaltung Q.S. [mm/s]	+1.15	+1.31	+1.33
Asymmetrieparameter η	-	+0.35	+0.12

Diese Schlussfolgerung stützt sich primär auf die sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Isomerieverschiebung ($\Delta I.S. = 0.007$ mm/s). Für den Komplex **172** ist die Abweichung mit $\Delta I.S. = 0.64$ mm/s um ein Vielfaches größer. Die berechneten Werte der Quadrupolaufspaltung sind bei beiden Strukturen mit $\Delta Q.S. = 0.16$ mm/s für Komplex **9** und mit $\Delta Q.S. = 0.18$ mm/s für den Komplex **172** leicht überbewertet. Da kein magnetisches ^{57}Fe -Mößbauerspektrum dieser Probe gemessen wurde, können die berechneten Asymmetrieparameter η nicht ausgewertet werden.



9 Der Komplex ist neutral ohne geladene Liganden $\rightarrow \text{Fe}^{\pm 0}, d^8, 16e^-$.

Abb. 6.52 Bestimmung der (formalen) Oxidationsstufe ± 0 des Metalls im Eisenkomplex **9**.

Den vorliegenden experimentellen und theoretischen ^{57}Fe -Mößbauerdaten zufolge liegt demnach nach der Übertragung des Wasserstoffes vom Katalysator **10** auf Benzaldehyd **64** die koordinativ ungesättigte Eisen-(0)-verbindung **9** in Lösung vor (Abb. 6.52), und es findet keine unmittelbare Inhibition des Katalysators durch Bildung des Alkoholadduktes **172** statt.

Dass der inhibierte Komplex **172** nicht beobachtet wurde kann darauf zurückgeführt werden, dass die für die ^{57}Fe -mößbauerspektroskopische Untersuchung verwendete Probe bereits wenige Minuten nach Reaktionsbeginn in flüssigem Stickstoff eingefroren wurde und somit die erwartete anschließende Bildung des produktinhibierten Komplexes **172** unterbunden wurde.

6.3.2 Cyclovoltammetrische Studien

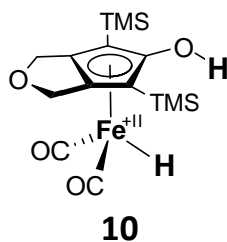


Abb. 6.53 Der cyclovoltammetrisch untersuchte Eisenhydridkomplex **10**.

Die beiden in Abb. 6.54 dargestellten Cyclovoltammogramme des Katalysators **10** (Abb. 6.53) zeigen zwei irreversible Oxidationsvorgänge bei $Ox_1 = 0.8$ V und $Ox_2 = 1.2$ V. Der erste Oxidationsvorgang lässt sich durch die Abspaltung des Hydrids erklären, die irreversibel ist, weil das Wasserstoffatom aufgrund von Diffusion nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung steht.

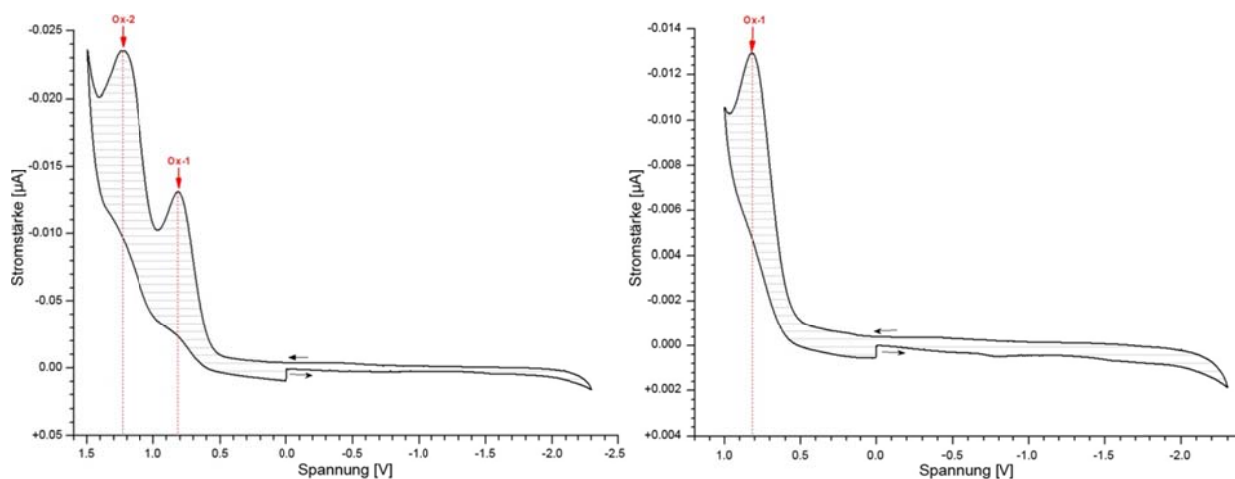


Abb. 6.54 Cyclovoltammogramme von Komplex **10** (Lösungsmittel: THF; Scanrate: 200 [mV/sec]).

6.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

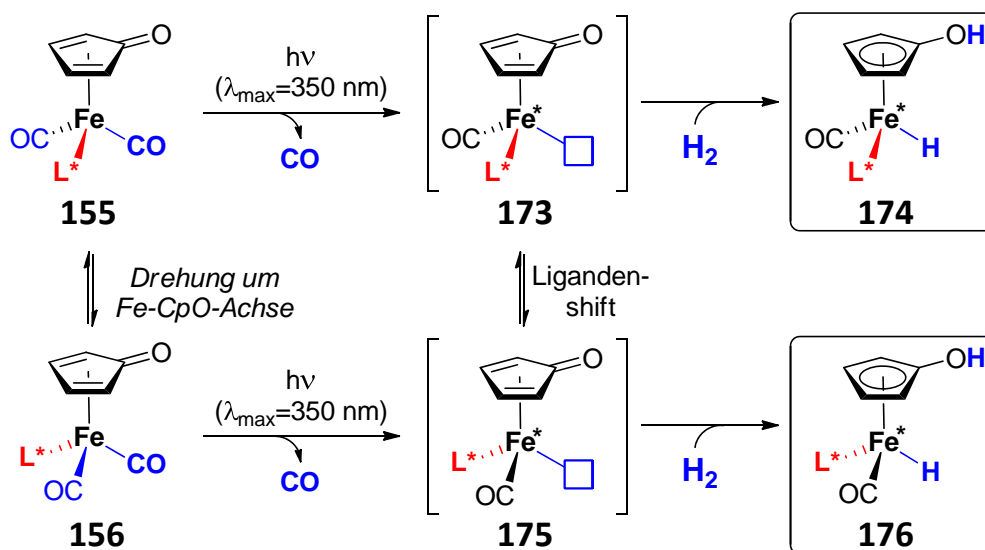


Abb. 6.55 Allgemeines Schema der Überführung des chiralen Eisenpräkatalysators **155** und seines Diastereomers **156** in die diastereomeren Eisenhydridkomplexe **174** und **176** durch photolytische Decarbonylierung. L^* : chiraler Ligand; blaue Kästen stellen freie Koordinationsstellen dar.

Sobald aus den chiralen Phosphoramiditdicarbonyleisenpräkatalysatoren **155/156** durch Decarbonylierung zunächst die koordinativ ungesättigten Komplexe **173/175** und anschließend durch Wasserstoffaufnahme die aktiven mit Wasserstoff beladenen Katalysatoren **174/176** entstehen (Abb. 6.55), wird zusätzlich zu den bereits vorhandenen Chiralitätselementen (der Chiralitätsachse im Phosphoramiditliganden, und der Chiralitätsachse zwischen dem Eisenatom und dem Cyclopentadienonliganden) das Eisenatom selbst zu einem Chiralitätszentrum. Diese ungewöhnliche Situation entsteht dadurch, dass das Metall hier vier unterschiedliche Liganden trägt: Den chiralen Liganden L^* , den Cyclopentadienylliganden, einen Carbonylliganden und das Hydrid.

Die Komplexe **155** und **156**, **173** und **175** sowie **174** und **176** sind Diastereomerenpaare. Sie haben daher unterschiedliche Energien und liegen somit in unterschiedlichen Mengen (bestimmt durch die Lage der in Abb. 6.55 dargestellten Gleichgewichte) vor.

Die aus den von Herrn Sebastian Reichau durchgeführten NMR-Studien mit dem Phosphoramiditeisenpräkatalysator (*S*)-**129** erhaltenen Daten (Abb. 6.56, S. 142) lassen Rückschlüsse auf diese Prozesse zu (Abb. 6.57, S. 143). In den in Abb. 6.56 (S. 142) gezeigten NMR-Spektren sind drei Hydridsignale vorhanden (bei $\delta = -11.66$, -12.66 und -13.62 ppm). Das Signal bei $\delta = -11.66$ ppm (Integralfläche $\equiv 1$) ist das einzige Signal, welches keine Kopplung zu einem Phosphoratom zeigt. Aus diesem Grund, und durch Vergleich der chemischen Verschiebung

mit der auf unabhängigem Wege hergestellten Verbindung **10**, wird dieses Signal im NMR-Spektrum dem achiralen Eisenhydridkomplex **10** zugeordnet. Die verfügbaren Kristallstrukturdaten zeigen, dass der Präkomplex (*S*)-**129** im Feststoff thermodynamisch günstiger ist als der diastereomere Komplex (*S*)-**179** (Abb. 6.57, S. 143). Aufgrund der ähnlichen Komplexstruktur von Präkatalysator und Eisenhydridkatalysator wird von den verbleibenden beiden der in Abb. 6.56 gezeigten Signale dasjenige mit der größeren Integralfäche (bei $\delta = -12.66$ ppm; Integralfäche = 4.5) dem Diastereomer (*S*)-**141**, und dasjenige mit der kleineren Integralfäche (bei $\delta = -13.62$ ppm; Integralfäche = 3.1) dem Diastereomer (*S*)-**177** zugeordnet. Es ergibt sich das in Abb. 6.57 (S. 143) gezeigte mechanistische Gesamtbild.

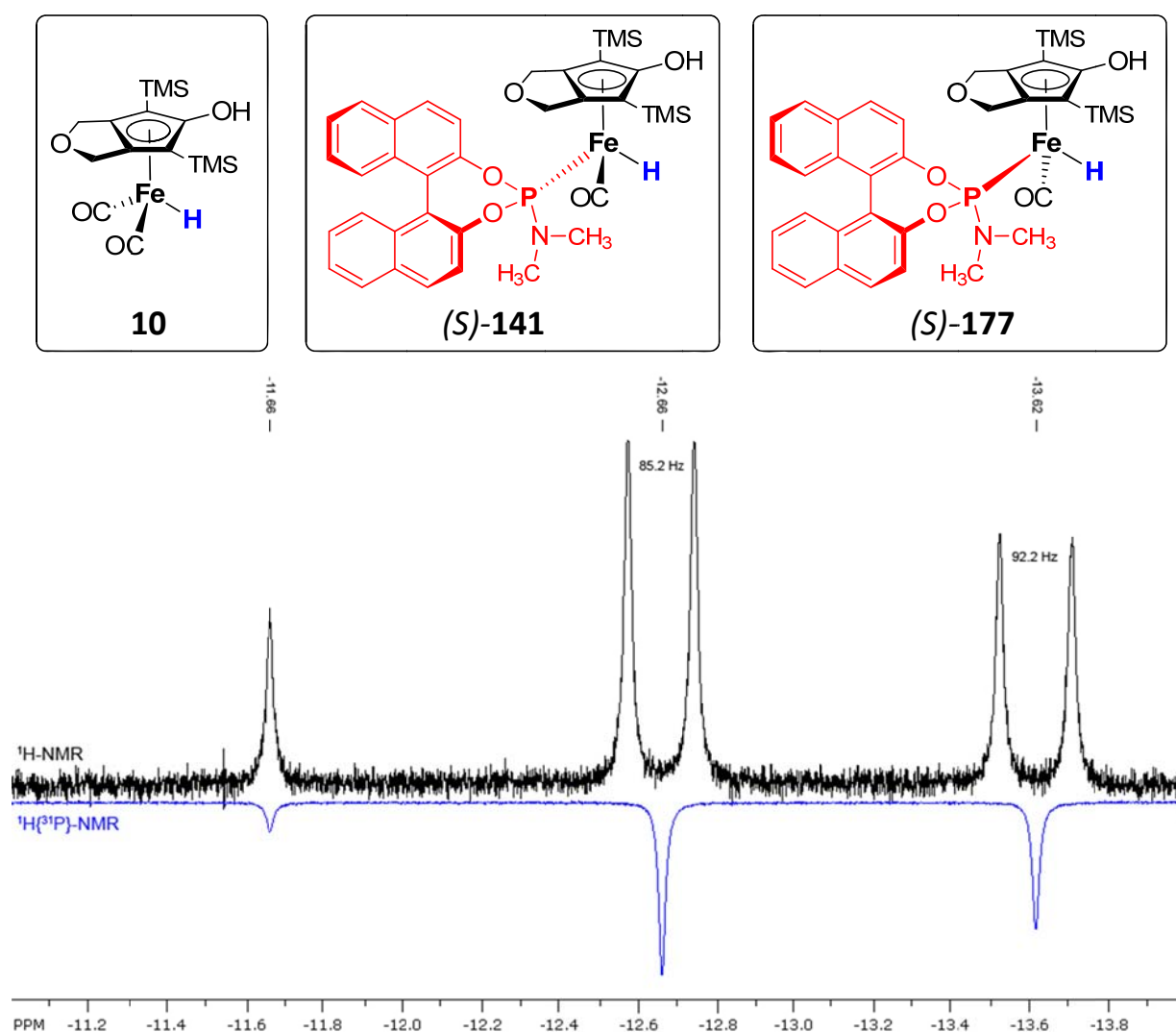


Abb. 6.56 Hydridregion der ^1H -NMR-Spektren einer Reaktionsmischung, in welcher der chirale Präkatalysator (*S*)-**129** unter Wasserstoffatmosphäre bestrahlt wurde (**schwarz**: normales ^1H -NMR-Spektrum; **blau**: ^{31}P -entkoppeltes ^1H -NMR-Spektrum, zur besseren Übersicht umgekehrt phasiert; in Toluol- d_8 ; $T = 198$ K; $\nu = 500.1$ MHz). Die angegebenen Kopplungen sind $^2J_{\text{P-H}}$ -Kopplungen. Die Spektren wurden von Herrn Sebastian Reichau aufgenommen.

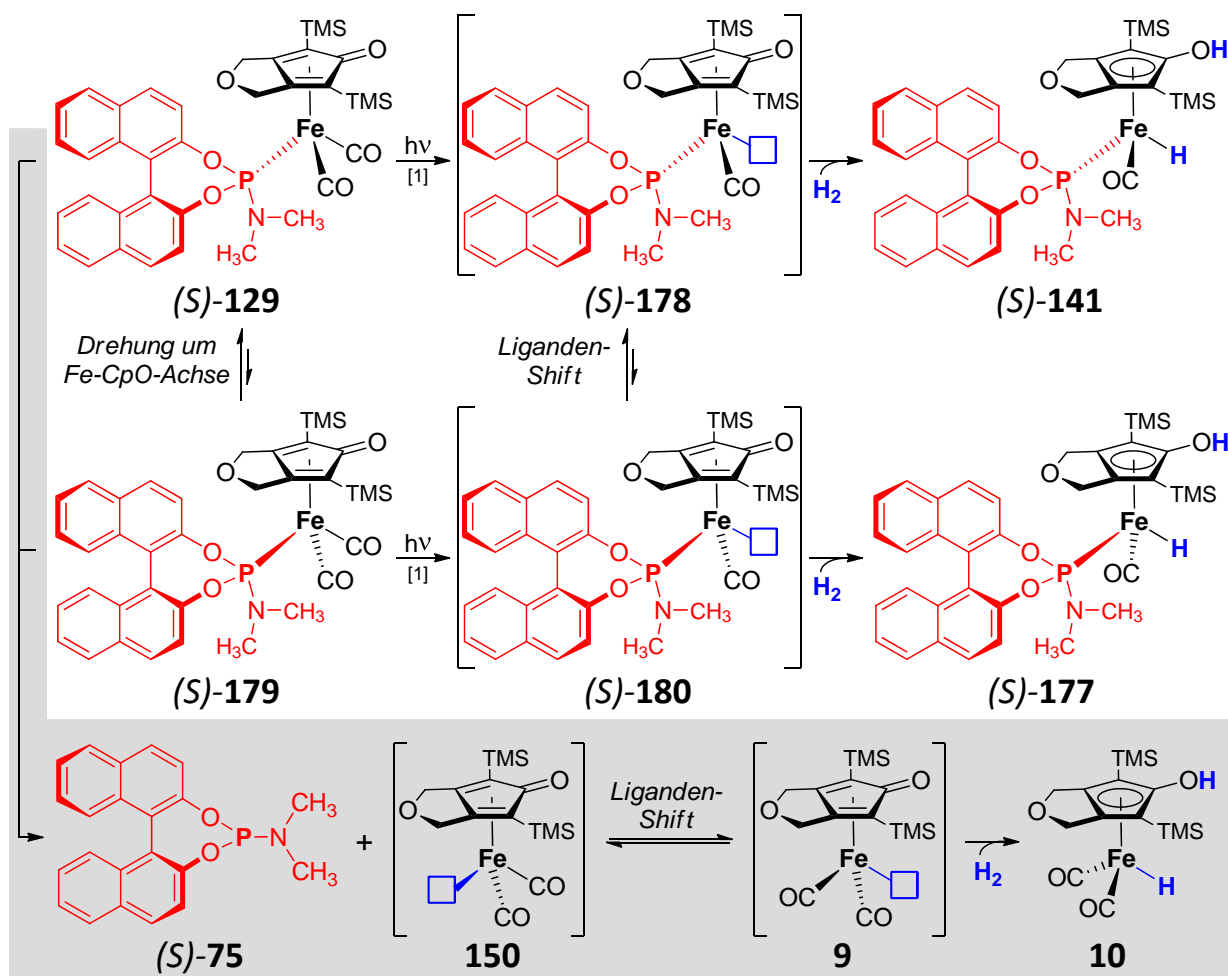


Abb. 6.57 Mechanistisches Gesamtbild der Reaktionen des Eisenpräkatalysators (S)-129 unter Bestrahlung und Wasserstoffatmosphäre. Die blauen Kästen stellen freie Koordinationsstellen dar. ^[1]: $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$.

Das Vorhandensein des phosphoramiditfreien Eisenhydrids **10** lässt sich durch die in grauer Farbe hinterlegten Reaktionen in Abb. 6.57 erklären: Ausgehend von Komplex (S)-129 wird durch Abspaltung des Phosphoramiditliganden (S)-75 vom Metall die Eisenverbindung **150** (beziehungsweise ausgehend von (S)-179 die nicht gezeigte analoge Eisenverbindung mit der freien Koordinationsstelle an der benachbarten Koordinationsstelle am Eisen) erzeugt. Durch Wanderung eines Kohlenstoffmonoxidliganden (*Liganden-Shift*) wird die freie Koordinationsstelle in die für die Wasserstoffheterolyse erforderliche Position unterhalb der CpO-Carbonylfunktion verlagert (**9**). Die anschließende Aufnahme und Heterolyse von H₂ liefert den beobachteten Eisenhydridkomplex **10**.

6.3.4 Theoretische Untersuchungen der Reaktionsmechanismen

6.3.4.1 Wasserstoffaufnahme von Komplex **9** zu Katalysator **10**

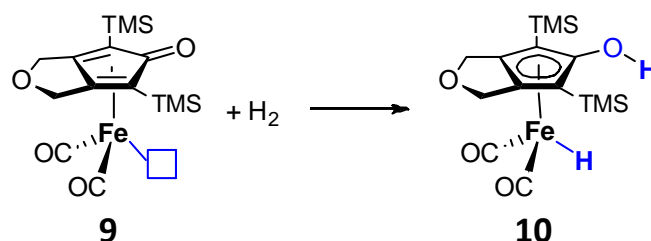


Abb. 6.58 Wasserstoffaufnahme von Verbindung **9** zu Eisenkomplex **10** in Lewisstrukturschreibweise. Der blaue Kasten stellt eine freie Koordinationsstelle dar.

Die in Abb. 6.58 gezeigte Wasserstoffaufnahme des koordinativ ungesättigten Eisenkomplexes **9** kann entweder durch direkte Reaktion von **9** mit H_2 erfolgen, oder durch ein drittes Molekül (beispielsweise ein Alkohol- oder Aminmolekül) katalysiert werden.

Der berechnete Reaktionsmechanismus der Wasserstoffaufnahme durch den dehydrogenierten $16e^-$ -Eisendicarbonylkomplex **9** ohne Beteiligung eines dritten Moleküles ist in Abb. 6.59 (S. 145) gezeigt. Er verläuft über einen Übergangszustand **ts1**, dessen freie Energie um $\Delta G_0 = 34 \text{ kJ/mol}$ über der freien Energie der getrennten Moleküle **9** und H_2 liegt. Der Abstand der beiden Wasserstoffatome in **ts1** beträgt $d_{\text{H-H}} = 0.94 \text{ \AA}$ und ist damit 29% größer als im freien H_2 -Molekül ($d_{\text{H-H}} = 0.74 \text{ \AA}$). Eines der beiden Wasserstoffatome wird als Hydrid an das Eisenatom gebunden, das andere als Proton an das Sauerstoffatom des (vormaligen) Cyclopentadienonliganden. Der Gesamtvorgang der Wasserstoffaufnahme ist mit $\Delta G_0 = -116 \text{ kJ/mol}$ stark exergon. Die Ausbildung der Fe-H- und der O-H-Bindung sowie die Aromatisierung des Cyclopentadienylrings überkompensieren die für die Spaltung der thermodynamisch stabilen Bindung im H_2 -Molekül (vgl. Kapitel 2) aufzuwendende Energie.

Weiterhin wurde die Struktur des nicht-klassischen Diwasserstoffkomplexes **19** berechnet, in dem der Bindungsabstand im Wasserstoffmolekül um 10% auf $d_{\text{H-H}} = 0.81 \text{ \AA}$ aufgeweitet ist (Abb. 6.59, S. 145). Dieser Komplex ist nicht an dem Reaktionsmechanismus der zuvor beschriebenen Wasserstoffheterolyse beteiligt, sondern steht im Gleichgewicht mit den beiden getrennten Molekülen **9** und H_2 . Eine Verfolgung der intrinsischen Reaktionskoordinate des Übergangszustandes **ts1** zeigt, dass seine Bildung direkt ausgehend von getrenntem **9** und H_2 erfolgt.

Die mit theoretischen Methoden erlangten Kenntnisse befinden sich in Form einer Vollpublikation in der chemischen Zeitschrift *ChemCatChem* im Druck.^[91]

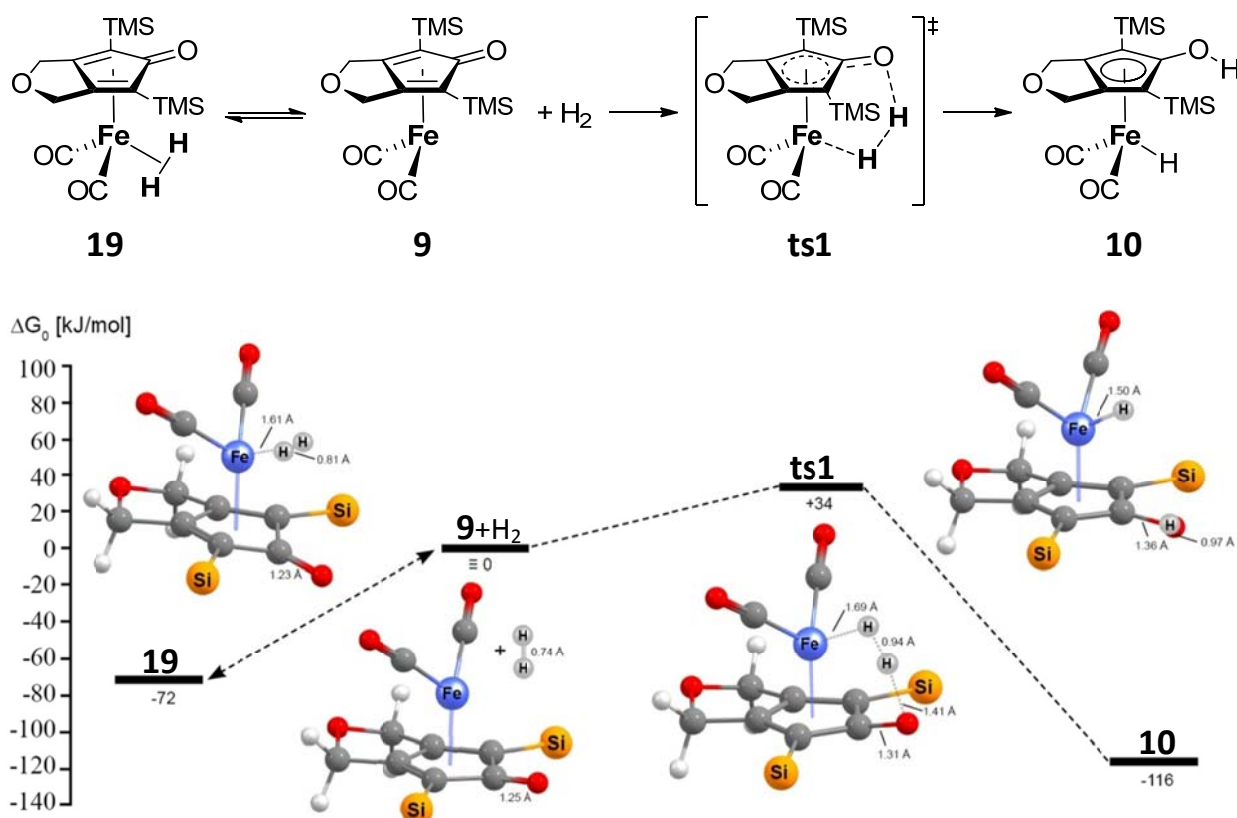


Abb. 6.59 Berechneter Reaktionsmechanismus der Wasserstoffaufnahme von Komplex **9** zu **10** über den Übergangszustand **ts1**. Zur besseren Übersicht ist von den Trimethylsilylgruppen nur das Siliziumatom gezeigt. Angegeben sind die freien Energien bei Solvation in Toluol.

In Abb. 6.60 sind die *Natural Bond Orbital* (NBO)-Ladungen in den Strukturen **9**, **ts1** und **10** gezeigt. Die unterschiedlichen NBO-Ladungen der beiden Wasserstoffatome in **ts1** zeigen den heterolytischen Charakter der Wasserstoffdissoziation. Die NBO-Ladungen der beiden Wasserstoffatome in Katalysator **10** illustrieren darüber hinaus den protischen Charakter des CpOH-Wasserstoffatoms, und den hydridischen Charakter des an das Eisenatom gebundenen Wasserstoffatoms.

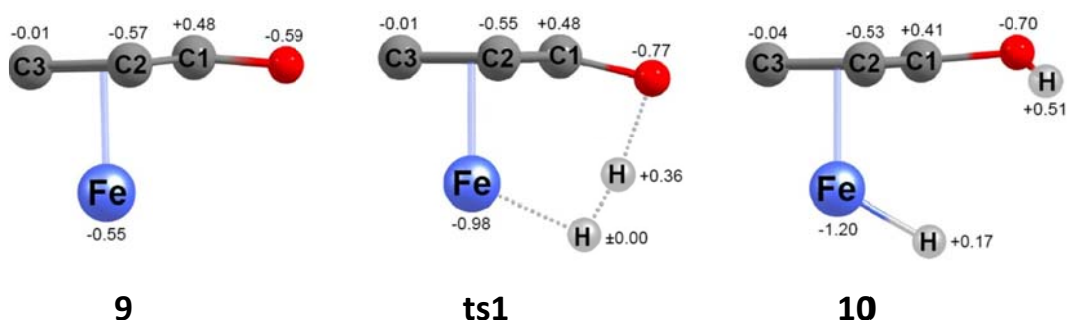


Abb. 6.60 NBO-Ladungen in Vielfachen der Elementarladung e in den Strukturen **9**, **ts1** und **10**. Zur besseren Übersicht sind nur relevante Atome gezeigt.

Weiterhin wurde der Reaktionspfad für die Wasserstoffaufnahme durch den dehydrogenierten Eisenkomplex **9** unter Beteiligung eines Moleküls 1-Phenylethanol **12** oder (*R*)-*N*-(1-Phenylethyl)-*tert*-butylamin **15** berechnet (schematisch dargestellt in Abb. 6.61, Reaktionspfad in Abb. 6.62, S. 147). Bei dem erstgenannten Molekül handelt es sich um das Produkt der Hydrierung von Acetophenon **11** (siehe Abschnitt 5.6.2), bei dem letztgenannten um das Produkt der Hydrierung des Imins **14** (siehe Abschnitt 5.6.3). Anders als bei der Hydrierung von Carbonylverbindungen und Iminen ist hier der Eisenkomplex das Substrat, und der Alkohol,

beziehungsweise das Amin, der Katalysator. Das Hydroxyl-, beziehungsweise das Aminproton, werden im Verlauf der Reaktion auf das Carbonylsauerstoffatom des Cyclopentadienonliganden übertragen, während gleichzeitig das Wasserstoffmolekül dissoziativ zwischen dem Eisenatom und dem basischen Sauerstoff-, beziehungsweise Stickstoffatom, gespalten wird. Dieser intermolekulare Vorgang entspricht dem bei der unkatalysierten Wasserstoffaufnahme intramolekular zwischen dem Eisenatom und dem Sauerstoffatom des Cyclopentadienonliganden ablaufenden Prozess.

Die durch Alkohol oder Amin katalysierten Reaktionen verlaufen über die beiden Strukturen **20** und **22** (Abb. 6.62, S. 147), in denen das Wasserstoffmolekül *side-on* an das Eisenatom gebunden ist (vgl. Abschnitt 3.1.3.3). Hieraus wird geschlossen, dass diese beiden Minima ausgehend von dem nicht-klassischen Diwasserstoffkomplex **19** gebildet werden. Die freie Energie des alkoholkatalysierten Substrat-Katalysatorkomplexes **20** entspricht der freien Energie dieses Diwasserstoffkomplexes **19**, was auf einen barrierefreien Übergang zwischen diesen beiden Strukturen schließen lässt.

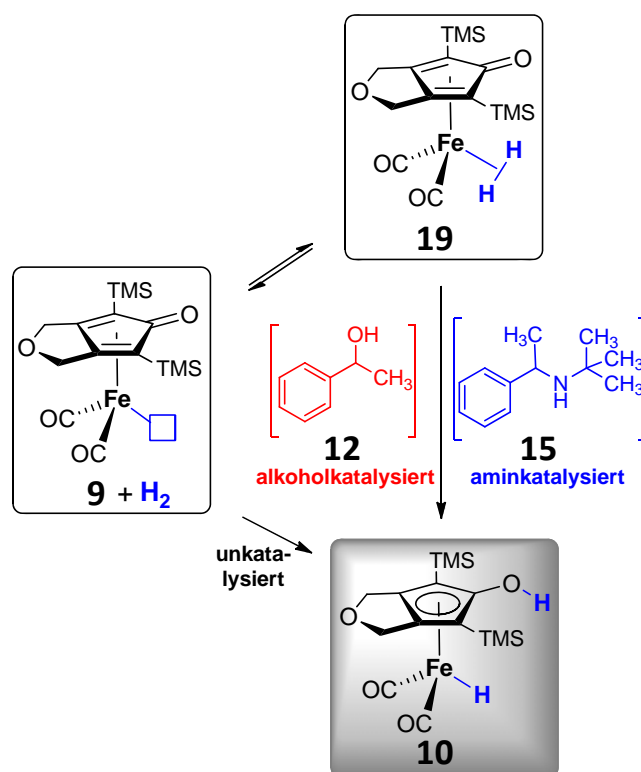


Abb. 6.61 Direkte Wasserstoffaufnahme des Eisenkomplexes **9** und durch den Alkohol **12** oder das Imin **15** katalysierte Wasserstoffaufnahme über den intermediär gebildeten nicht-klassischen Diwasserstoffkomplex **19**.

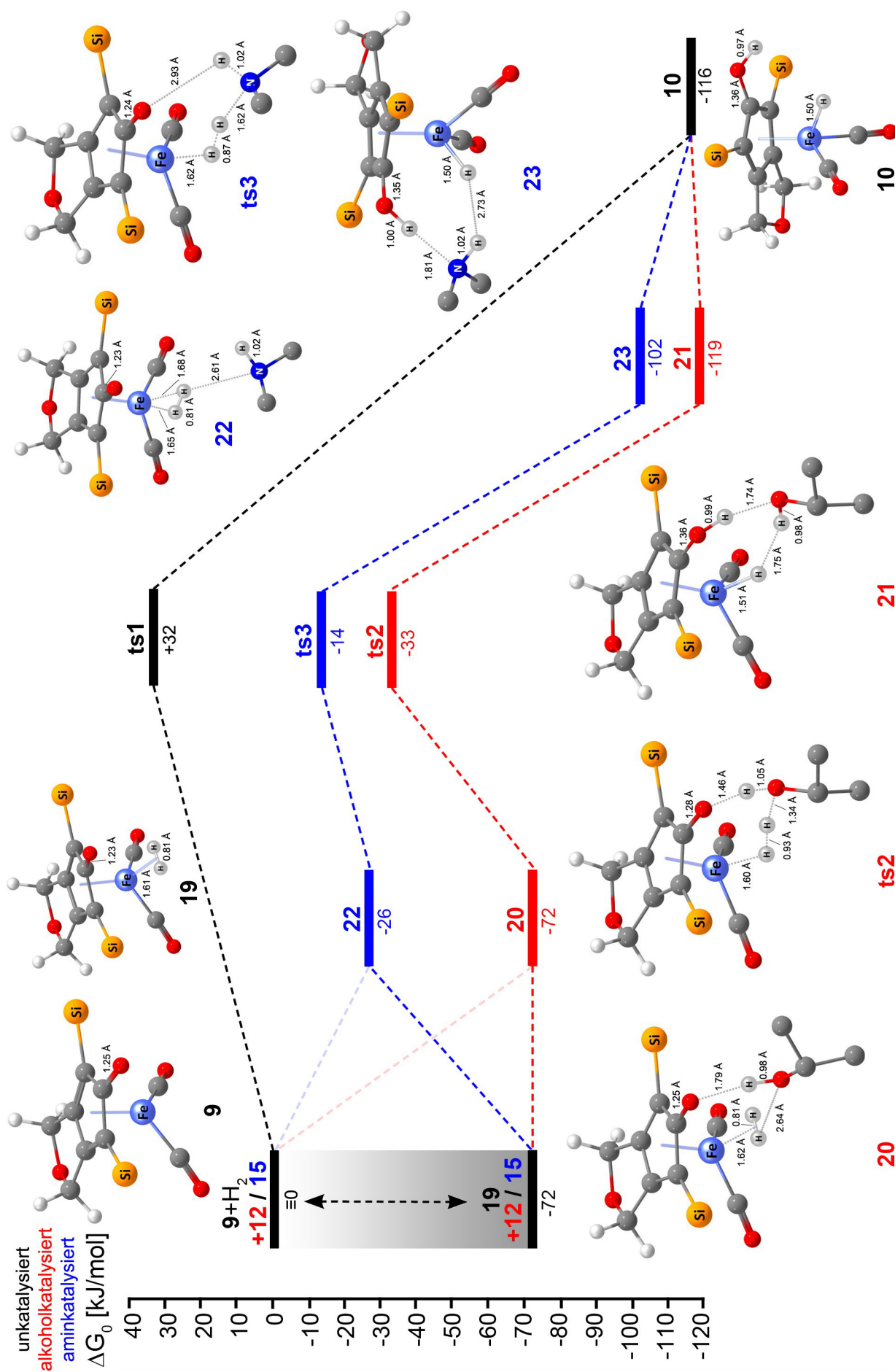


Abb. 6.62 Berechneter Reaktionspfad der Wasserstoffaufnahme von Komplex **9**. Von den Trimethylsilylgruppen ist zur besseren Übersicht nur das Siliziumatom gezeigt. Angegeben sind die freien Energien bei Solvatation in Toluol.

Die Struktur und die freie Energie ($\Delta G_0 = -26$ kJ/mol) des Substrat-Katalysatorkomplexes **22** der aminkatalysierten Wasserstoffaufnahme sind dagegen dem folgenden Übergangszustand **ts3** ($\Delta G_0 = -14$ kJ/mol) ähnlicher als es bei der alkoholkatalysierten Reaktion der Fall ist. In der Struktur **22** ist das Wasserstoffmolekül nicht mehr vollständig symmetrisch *side-on* an das Eisenatom gebunden, sondern die Abstände zwischen dem Eisenatom und den beiden Wasserstoffatomen sind mit $d_{\text{Fe-H1}} = 1.65$ Å und $d_{\text{Fe-H2}} = 1.68$ Å leicht unterschiedlich. Dies wird auch in den leicht unterschiedlichen NBO-Ladungen dieser Wasserstoffatome deutlich (Abb. 6.63). Das bereits hier schwächer gebundene Wasserstoffatom wird im Verlauf der Reaktion auf das Amin übertragen. Im Übergangszustand **ts2** der alkoholkatalysierten Reaktion verläuft der Transfer des Hydroxylprotons synchron zur Spaltung des Wasserstoffmoleküls. Die aminkatalysierte Wasserstoffaufnahme verläuft dagegen asynchron. Das Aminproton hat im Übergangszustand **ts3** den gleichen Abstand zum Stickstoffatom ($d_{\text{N-H}} = 1.02$ Å) wie in dem vorgelagerten Minimum (und im freien Amin **141**), und auch seine NBO-Ladung hat sich kaum erhöht (Abb. 6.63). Der Abstand zwischen dem Aminproton und dem Sauerstoffatom des Cyclopentadienonliganden wurde von $d_{\text{O-H}} = 4.51$ Å in Struktur **22** auf $d_{\text{O-H}} = 2.93$ Å im Übergangszustand **ts3** verkürzt. Die Amplitude des Aminprotons in der imaginären Schwingung des Übergangszustandes **ts3** ist klein. Beim Folgen der intrinsischen Reaktionskoordinate wird auf

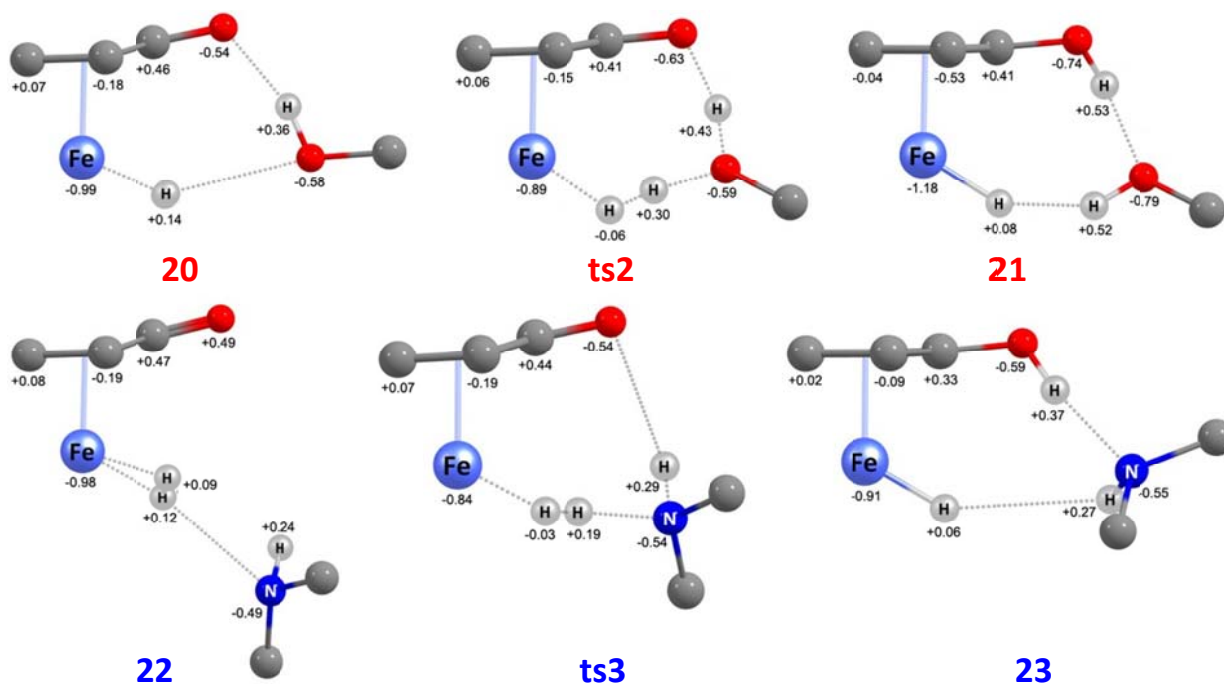


Abb. 6.63 NBO-Ladungen in Vielfachen der Elementarladung e in den Strukturen **20**, **ts2**, **21**, **22**, **ts3** und **23**. Zur besseren Übersicht sind nur relevante Atome gezeigt.

der Produktseite der Komplex **23** erhalten, in dem das Proton auf das Sauerstoffatom des Cyclopentadienonliganden übertragen wurde. Dies kann so interpretiert werden, dass die aminkatalysierte Reaktion zwar stark asymmetrisch, aber dennoch konzertiert verläuft. Oder es könnte sich um eine schrittweise Reaktion handeln (1. Spaltung des H_2 -Moleküls unter Generierung einer Iminiumspezies, 2. Transfer des Protons vom Iminium auf das Carbonylsauerstoffatom des Cyclopentadienonliganden), bei der der zweite Schritt eine so niedrige Energiebarriere aufweist, dass er in den Rechnungen nicht differenziert werden konnte. Der heterolytische Charakter der Wasserstoffspaltung in den beiden Übergangszuständen **ts2** und **ts3** wird jeweils in den unterschiedlichen NBO-Ladungen der beiden Wasserstoffatome deutlich (Abb. 6.63, S. 148). Die Differenz beträgt 0.36 e im Übergangszustand **ts2** der alkohol-katalysierten Wasserstoffspaltung, aber nur 0.22 e im Übergangszustand der aminkatalysierten Reaktion.

Die Separation des Eisenhydridkomplexes **10** und des Alkohols **12**, beziehungsweise des Amins **15**, aus den gebildeten Produktkomplexen **21** und **23** vollendet die Reaktion.

Die in Abb. 6.62 (S. 147) dargestellten Reaktionspfade für die durch ein Alkohol- oder ein Aminmolekül katalysierten Reaktionen, und für die unkatalysierte Regenerierung des Eisenhydrids **10** aus **9** zeigen, dass die Aktivierungsenergien in den katalysierten Reaktionen deutlich abgesenkt sind. Hierdurch wird die Wasserstoffaufnahme im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion erleichtert.

6.3.4.2 Hydrierung von Carbonylverbindungen

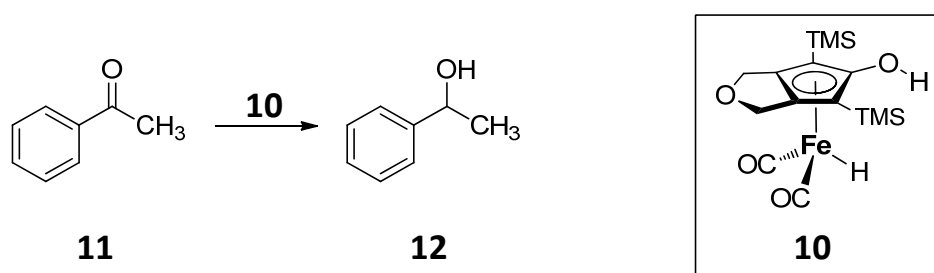


Abb. 6.64 Hydrierung von Acetophenon **11** zu 1-Phenylethanol **12** durch Katalysator **10**.

Der berechnete Reaktionspfad für den Wasserstofftransfer vom Katalysator **10** auf Carbonylverbindungen ist am Beispiel von Acetophenon **11** (Abb. 6.64) in Abb. 6.65 (S. 151) gezeigt. Zunächst erfolgt eine Präorganisation zwischen dem Eisenkomplex **10** und Acetophenon **11** zum Katalysator-Substratkomplex **24**. Das Keton koordiniert hierin über sein Carbonylsauerstoffatom unter Ausbildung einer mäßig starken Wasserstoffbrücke ($d_{\text{OHO}} = 2.73 \text{ \AA}$, $\angle_{\text{OHO}} = 165^\circ$) an das Hydroxylproton des Cyclopentadienylliganden des Eisenkomplexes.^[92] Dieses wasserstoffverbrückte Addukt hat eine um 18 kJ/mol niedrigere freie Energie als die separierten Moleküle.

Die Reaktion verläuft ausgehend vom Katalysator-Substratkomplex **24** über den Übergangszustand **ts4**, dessen freie Energie 61 kJ/mol über der freien Energie der Ausgangsverbindungen liegt. In diesem Übergangszustand **ts4** werden gleichzeitig und synchron sowohl das Proton, als auch das Hydrid vom Katalysator auf das Substrat übertragen. Dabei bildet das lewisbasische Carbonylsauerstoffatom eine starke Wasserstoffbrücke zum Proton des CpOH-Liganden aus ($d_{\text{OHO}} = 2.41 \text{ \AA}$, $\angle_{\text{OHO}} = 172^\circ$), während das lewissaure sp^2 -hybridisierte Carbonylkohlenstoffatom auf das hydridische Wasserstoffatom am Eisen ausgerichtet ist ($d_{\text{CHFe}} = 3.01 \text{ \AA}$, $\angle_{\text{CHFe}} = 165^\circ$). Der Phenylring des sich bildenden Phenylethanol zeigt vom Cp-Liganden des Eisenkomplexes weg, um sterische Abstoßung zu minimieren.

Der berechnete Übergangszustand **ts4** weist eine ähnliche Geometrie wie die von *Comas-Vives*, *Ujaque* und *Lledós* für den Rutheniumkomplex **95**^[63] (vgl. Abschnitt 3.5.1) berechneten, und wie der von *Chen* für ein vereinfachtes Modell von Komplex **2**^[65] (vgl. Abschnitt 3.5.2) berechnete Übergangszustand der Carbonylhydrierung auf. In Abb. 6.66 (S. 152) sind die Strukturen des von *Chen* berechneten Übergangszustandes und des Übergangszustandes **ts4** abgebildet.

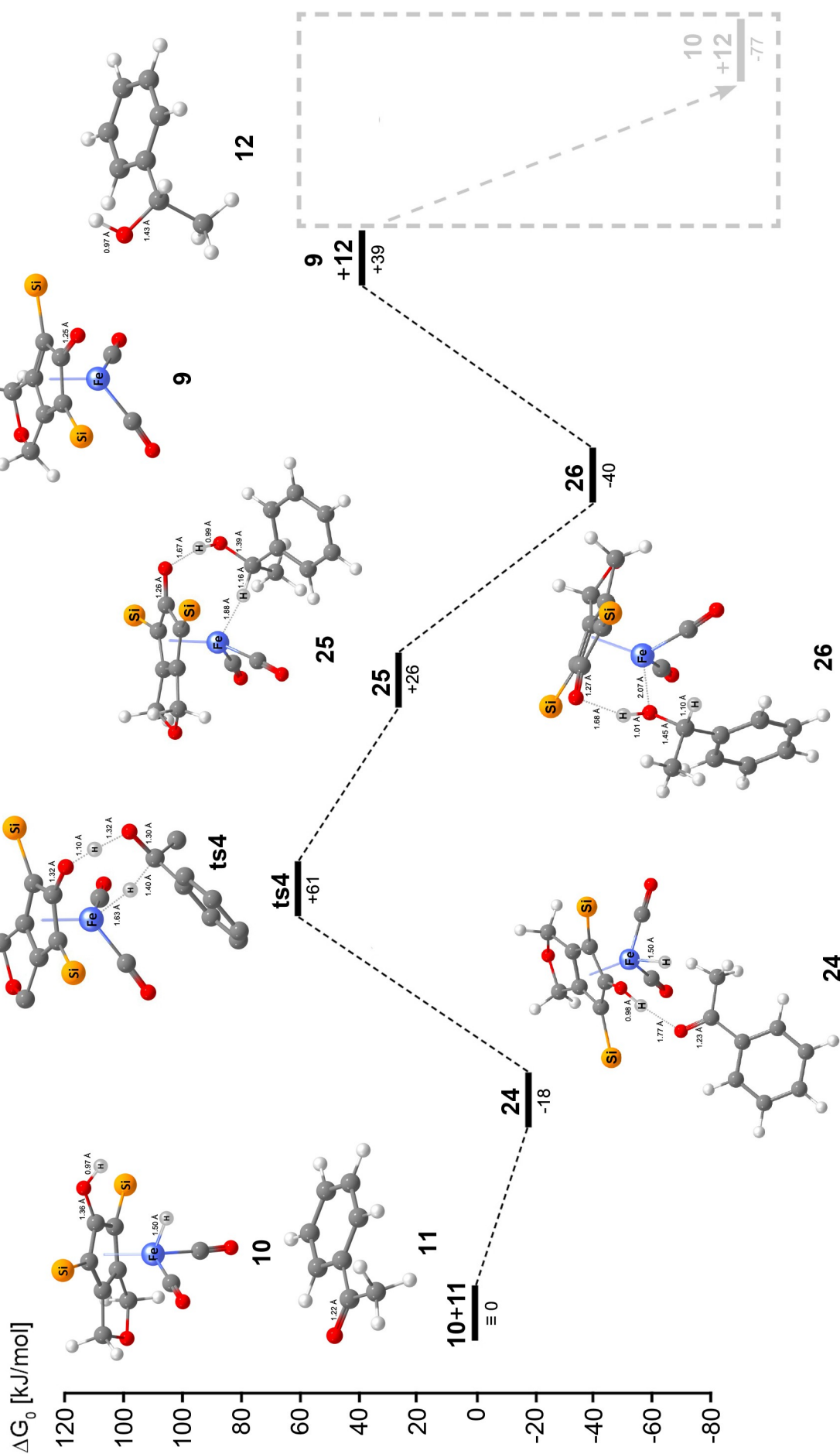
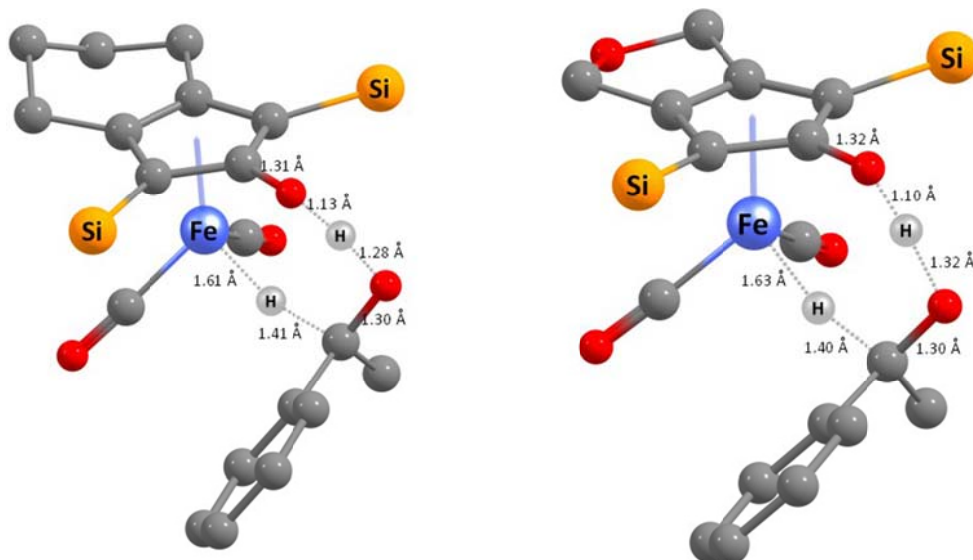


Abb. 6.65 Berechneter Reaktionspfad der Hydrierung von Acetophenon **11**. Von den Trimethylsilylgruppen ist zur besseren Übersicht nur das Siliziumatom gezeigt. Angegeben sind die freien Energien bei Solvation in Toluol.



(von *Chen* berechneter Übergangszustand)^[65]

ts4

Abb. 6.66 Der von *Chen* berechnete Übergangszustand (-SiH₃-Gruppen sind nur durch ein Siliziumatom dargestellt) und der im Rahmen dieser Arbeit berechnete Übergangszustand **ts4** (-Si(CH₃)₃-Gruppen sind nur durch ein Siliziumatom dargestellt). Von allen Wasserstoffatomen sind in den beiden Übergangszuständen nur jeweils die beiden im Transfer befindlichen Wasserstoffatome gezeigt.

Der einzige nennenswerte Unterschied zwischen den beiden Übergangszustandsgeometrien ist, dass sich das Hydroxylproton in dem von *Chen* berechneten Übergangszustand bereits etwas näher am Carbonylsauerstoffatom des Acetophenons **11** befindet ($d_{\text{CpO-H}} = 1.13 \text{ \AA}$, $d_{\text{H-O}} = 1.28 \text{ \AA}$) als es in **ts4** der Fall ist ($d_{\text{CpO-H}} = 1.10 \text{ \AA}$, $d_{\text{H-O}} = 1.32 \text{ \AA}$). Dies kann entweder auf die unterschiedliche Struktur der Katalysatoren zurückzuführen sein, oder in den für die Rechnungen verwendeten unterschiedlichen (Pseudo-)Potentialen begründet liegen. Auch eine Kombination dieser beiden Ursachen ist denkbar.

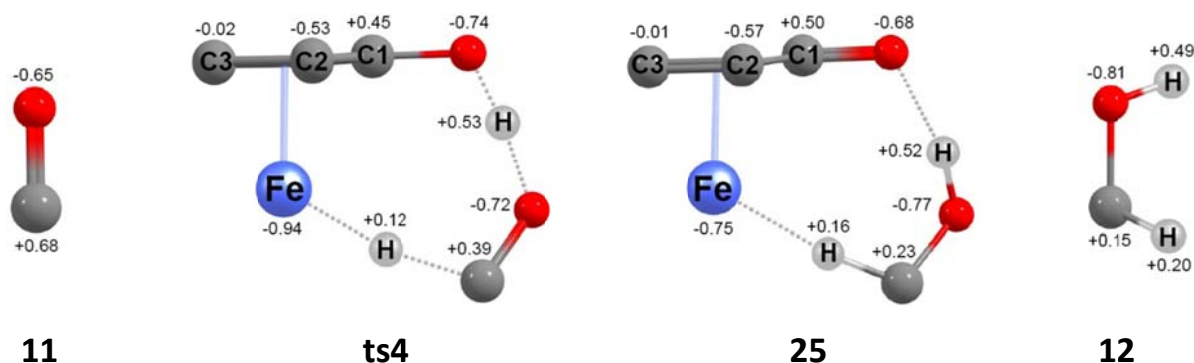


Abb. 6.67 NBO-Ladungen als Vielfache der Elementarladung e ausgewählter, am Reaktionspfad der Carbonylhydrierung beteiligter Strukturen. Zur besseren Übersicht sind nur relevante Atome gezeigt.

Nach dem Durchlaufen des Übergangszustandes bildet sich das Intermediat **25**, dessen Geometrie derjenigen von **ts4** sehr ähnlich ist. Die beiden Wasserstoffatome befinden sich hierin nach erfolgtem Wasserstofftransfer deutlich näher am Substrat als am Katalysator (Abb. 6.65, S. 151).

Die in Abb. 6.67 (S. 152) gezeigten NBO-Ladungen einiger ausgewählter Strukturen des Reaktionspfades der Carbonylhydrierung zeigen, dass die positive Ladung des Carbonylkohlenstoffatoms des Substrats durch den Transfer des Hydrids von +0.68 e im freien Acetophenon **11** auf +0.15 e im freien 1-Phenylethanol **12** abnimmt. Die NBO-Ladung des Eisenatoms nimmt im Zuge der Hydridabgabe um 0.65 e von -1.20 e im Eisenhydridkomplex **10** auf -0.55 e im dehydrogenierten Eisenkomplex **9** zu (nicht gezeigt). Wie aus den NBO-Ladungen des Eisenatoms in den Strukturen **ts4** (-0.94 e) und **25** (-0.75 e) in Abb. 6.67 (S. 152) ersichtlich ist, findet weniger als ein Drittel (29%) des gesamten Ladungstransfers im Übergangszustand **ts4** statt. Die NBO-Ladung des Eisenatoms im Substratkomplex **24** ist mit -1.20 e unverändert zur NBO-Ladung im freien hydrogenierten Eisenkomplex **10**.

Ausgehend von dem nach dem Übergangszustand **ts4** erhaltenen Intermediat **25** kann der stabilere ($\Delta G_0 = -66$ kJ/mol) Produktkomplex **26** gebildet werden (Abb. 6.65, S. 151 und Abb. 6.68). In diesem koordiniert der Produktalkohol (anders als im Intermediat **25**) mit seinem lewisbasischen Hydroxylsauerstoffatom unter Ausbildung einer mäßig starken Wasserstoffbrücke zwischen dem Hydroxylproton und dem Sauerstoffatom des Cyclopentadienonliganden ($d_{\text{OHO}} = 2.60$ Å, $\angle_{\text{OHO}} = 150^\circ$) an das lewisazide Eisenatom ($d_{\text{FeO}} = 2.07$ Å). Die NBO-Ladung des Eisenatoms in Komplex **26** (Abb. 6.68) von -0.72 e zeigt, dass der Alkohol in Verbindung **26** etwa soviel Elektronendichte auf das Eisen transferiert wie das Hydrid in Komplex **25**. Allerdings haben das ursprünglich vom Eisen stammende Wasserstoffatom seinen Hydridcharakter, und das vor-malige Carbonylkohlenstoffatom seine positive Partialladung verloren, was der natürlichen Ladungsverteilung entspricht und dadurch entscheidend zur Stabilisierung von Komplex **26** gegenüber Komplex **25** beiträgt.

Durch die zur Abspaltung des 1-Phenylethanol **12** aus dem Produktkomplex **25** oder **26** benötigte Aktivierungsenergie

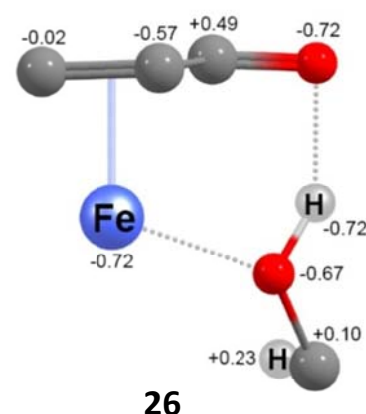


Abb. 6.68 NBO-Ladungen in Verbindung **26** in Vielfachen der Elementarladung e. Nur relevante Atome sind gezeigt.

ist die Hydrierung von Acetophenon **11** insgesamt endergon ($\Delta G_0 = +39$ kJ/mol). Der bei diesem Prozess freigesetzte dehydrierte Eisenkomplex **9** kann, wie in Abschnitt 6.3.4.1 diskutiert wird, wieder Wasserstoff unter Bildung des Eisenhydrids **10** aufnehmen, und fungiert somit als Katalysator.

Zusammenfassend verläuft der berechnete Mechanismus der Hydrierung von Acetophenon **11** durch den Katalysator **10** über einen einzigen Übergangszustand **ts4**, in dem sowohl das Hydrid, als auch das Proton, in einem symmetrischen Vorgang vom Eisenkomplex auf die Carbonylverbindung übertragen werden. Der Produktalkohol kann mit dem dehydrogenierten Eisenkomplex ein stabiles Lewis-Säure-Base-Addukt bilden, welches zu einer reversiblen Inhibition des Katalysators führt.

6.3.4.3 Hydrierung von Iminen

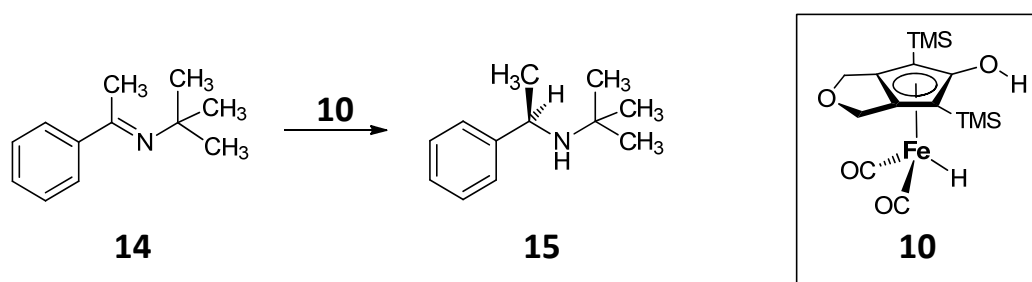


Abb. 6.69 Hydrierung des Imins **14** zum Amin **15** durch den Katalysator **10**.

Der Reaktionsmechanismus der Hydrierung von Iminen durch den Katalysator **10** wurde beispielhaft für das Imin **14** (Abb. 6.69) berechnet, welches auch experimentell durch den Katalysator **10** hydriert wurde. Der Reaktionspfad verläuft in zwei Schritten über die beiden Übergangszustände **ts5** und **ts6** und ist in Abb. 6.70 (S. 155) gezeigt.

Zunächst bildet sich aus dem mit Wasserstoff beladenen Katalysator **10** und dem Imin **14** der Präkomplex **27**, in dem eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Hydroxylproton des Eisenkatalysators und dem Iminstickstoffatom vorliegt ($d_{\text{NHO}} = 2.83$ Å, $\angle_{\text{NHO}} = 147^\circ$). In dem im vorigen Abschnitt 6.3.4.2 für die Carbonylhydrierung diskutierten Präkomplex **24** zwischen Katalysator **10** und Acetophenon **11** liegt ebenfalls eine Wasserstoffbrücke vor ($d_{\text{OHO}} = 2.73$ Å, $\angle_{\text{OHO}} = 165^\circ$), die dort jedoch sowohl energetisch stärker, als auch räumlich stärker gerichtet ist.

Von diesem Präkomplex **24** ausgehend wird zunächst der erste Übergangszustand **ts5** durchlaufen, der ein lokales, aber nicht das absolute energetische Maximum des Reaktionspfades darstellt ($\Delta G_0 = +6$ kJ/mol bezogen auf die Ausgangsverbindungen **10** und **14**).

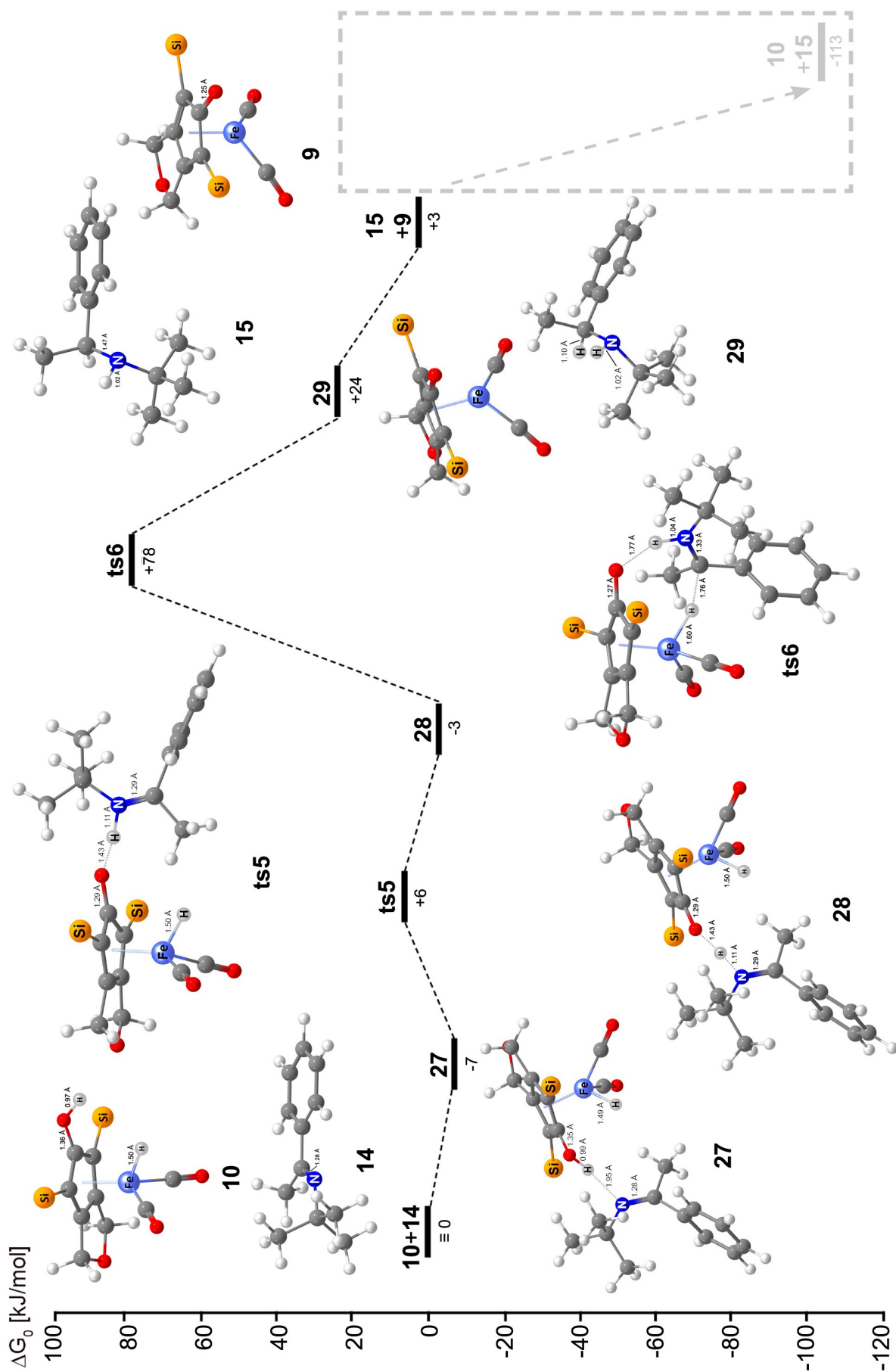


Abb. 6.70 Berechneter Reaktionspfad der Hydrierung des Imins **14**. Von den Trimethylsilylgruppen ist zur besseren Übersicht nur das Siliziumatom gezeigt. Angegeben sind die freien Energien bei Solvataion in Toluol.

In **ts5** wird das Hydroxylproton vom Eisenkomplex unter Ausbildung eines Iminiumions auf das Iminstickstoffatom transferiert, während das Hydrid an diesem Prozess nicht beteiligt ist. Nach dem Protonentransfer bildet sich das Addukt **28** zwischen dem Iminiumion und dem deprotonierten Eisenkomplex. Die Geometrie von Komplex **28** ist der von Verbindung **27** sehr ähnlich, aber das Proton befindet sich nun deutlich näher am Stickstoffatom des Substrates ($d_{\text{N-H}} = 1.11 \text{ \AA}$) als in **27** ($d_{\text{N-H}} = 1.95 \text{ \AA}$). Nicht nur die Geometrien, sondern auch die freien Energien von **27** und **28** sind sehr ähnlich. Die Ladungsverschiebung spiegelt sich in der Änderung der NBO-Ladungen von Proton und Iminkohlenstoffatom wieder (Abb. 6.71): Die NBO-Ladung des Imin(ium)kohlenstoffatoms steigt von $+0.34 \text{ e}$ in **27** auf $+0.42 \text{ e}$ in **28** an, die NBO-Ladung des transferierten Protons steigt von $+0.53 \text{ e}$ in **27** auf $+0.84 \text{ e}$ in **28**. Die NBO-Ladung des Stickstoffatoms bleibt fast unverändert, ebenso die des Eisenatoms und des daran gebundenen Hydrids, welches an diesem Reaktionsschritt nicht beteiligt ist.

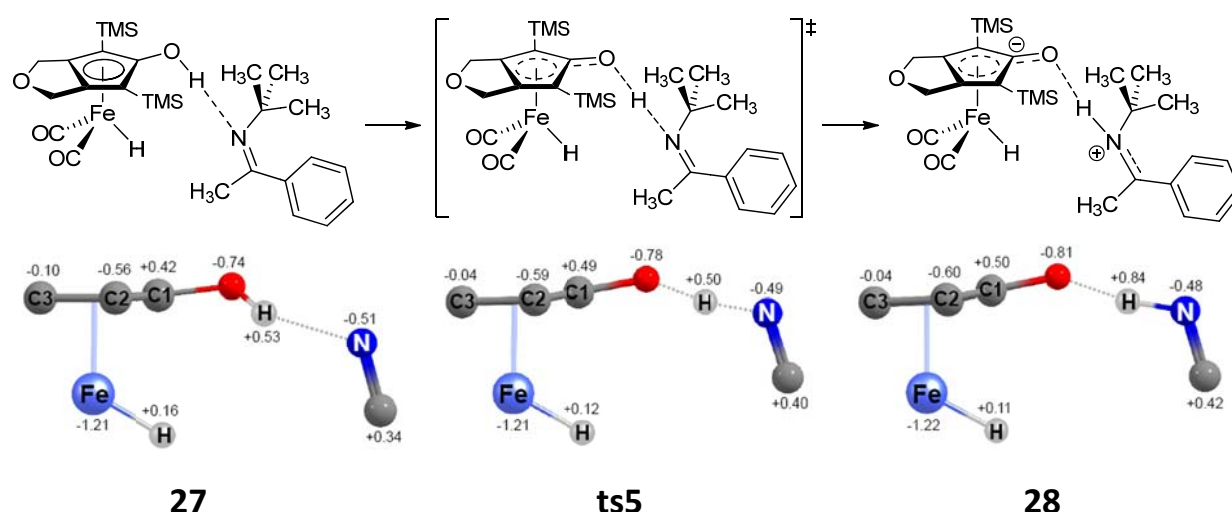


Abb. 6.71 NBO-Ladungen in Vielfachen der Elementarladung e einiger an der Iminhydrierung beteiligter Strukturen **27**, **ts5** und **28**. Zur besseren Übersicht sind nur relevante Atome gezeigt.

Durch Ausbildung des Iminiumkomplexes **28** wird das Iminiumkohlenstoffatom für den zweiten Reaktionsschritt, die Übertragung des Hydrids in **ts6**, aktiviert. Zum Durchlaufen dieses Übergangszustandes **ts6**, der mit $\Delta G_0 = +78 \text{ kJ/mol}$ das absolute energetische Maximum des Reaktionspfades darstellt, muss sich der Koordinationsmodus des Iminiumions zunächst ändern. Im Übergangszustand **ts6** liegen zwei Wasserstoffbrücken vor: Zum einen zwischen dem Cyclopentadienylsauerstoffatom und dem Iminiumproton ($d_{\text{NHO}} = 2.74 \text{ \AA}$, $\angle_{\text{NHO}} = 152^\circ$), und zum anderen eine deutlich schwächere zwischen dem an das Eisenatom gebundenen Hydrid

und dem Iminiumkohlenstoffatom ($d_{\text{FeHC}} = 3.31 \text{ \AA}$, $\angle_{\text{FeHC}} = 159^\circ$). Die Amplitude der negativen imaginären Schwingung von **ts6** für die Übertragung des Hydrids ist groß, aber auch das Proton, welches bereits in **ts5** weitgehend übertragen wurde, weist noch eine gewisse Schwingungsamplitude auf. Das Hydrid wird folglich ausschließlich in diesem zweiten Übergangszustand **ts6** übertragen, während die Übertragung des Protons in **ts6** vervollständigt wird. Diese Interpretation wird durch die Veränderung der NBO-Ladungen in **ts6** gestützt: Die negative NBO-Ladung am Eisen verringert sich durch die Abgabe des Hydrids von -1.22 e in **28** auf -0.55 e in **29**, während sich die positive NBO-Ladung des Iminiumkohlenstoffatoms aus dem gleichen Grund von $+0.42 \text{ e}$ in **28** auf -0.06 e in **29** verringert (Abb. 6.72). Die NBO-Ladung des Protons reduziert sich von $+0.84 \text{ e}$ in **28 auf $+0.38 \text{ e}$ in **29**, während die NBO-Ladung des Hydrids leicht von $+0.11 \text{ e}$ in **28** auf $+0.21 \text{ e}$ in Struktur **29** steigt.**

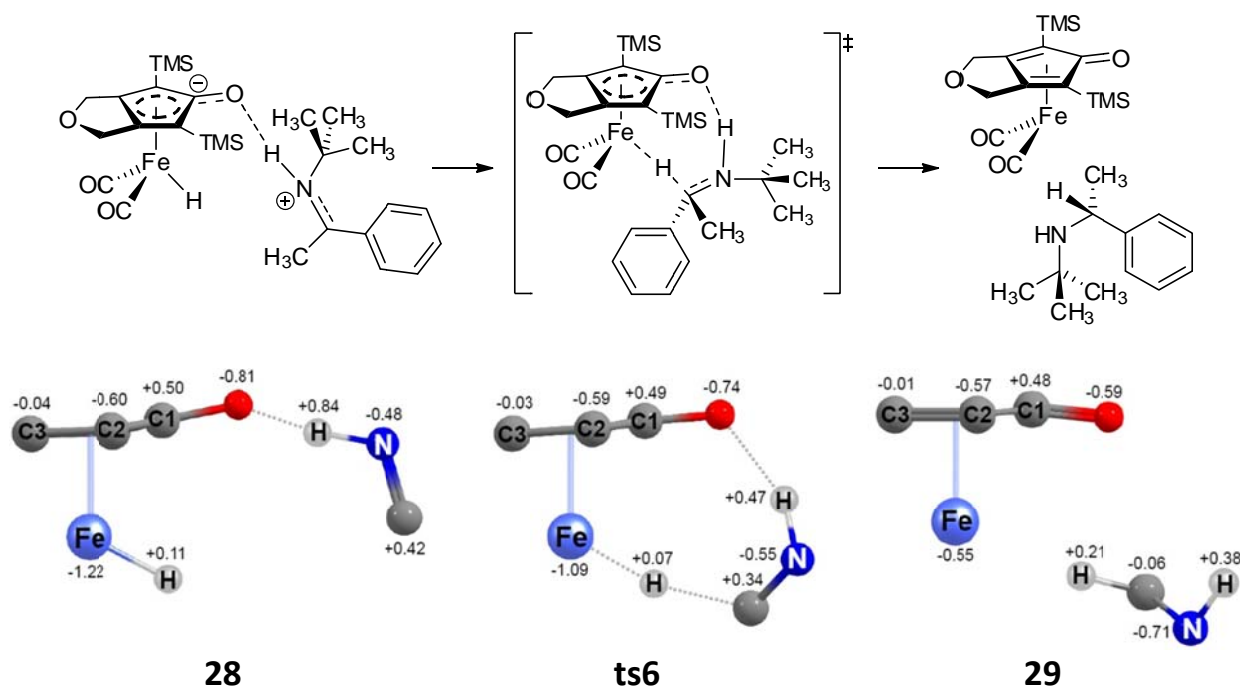


Abb. 6.72 NBO-Ladungen in Vielfachen der Elementarladung e einiger an der Iminhydrierung beteiligter Strukturen **28**, **ts6** und **29**. Zur besseren Übersicht sind nur relevante Atome gezeigt.

Nach Durchlaufen des Übergangszustandes **ts6** wird der aus dem dehydrogenierten Eisenkomplex und dem Amin bestehende Produktkomplex **29** erhalten. Dissoziation der beiden Moleküle setzt das Amin **15** und den dehydrogenierten Eisenkomplex **9** frei, von denen letzterer nach Wasserstoffaufnahme den mit Wasserstoff beladenen Katalysator **10** regenerieren, und anschließend ein weiteres Substratmolekül hydrieren kann.

7. Ausblick

Die höchsten Umsätze und Ausbeuten in der Hydrierung von Carbonylverbindungen wurden bei Generierung der katalytisch aktiven Spezies *in situ* durch Decarbonylierung eines achiralen Präkatalysators mit Trimethylamin-*N*-oxid **101** unter Wasserstoffdruck (30 bar) bei 80 °C erzielt. Bei den chiralen Phosphoramiditeisendicarbonylkomplexen ist diese Methode allerdings nicht anwendbar, da diese unter diesen Bedingungen keine katalytische Aktivität zeigen. Die chiralen Präkatalysatoren wurden deshalb photochemisch bei ~40 °C, unter einem Wasserstoffdruck von 10 bar, in die aktiven Katalysatoren überführt.

Eine Erhöhung von Druck und Temperatur bei photochemischer Generierung der Katalysatoren sollte zu höheren Ausbeuten führen. Allerdings ist auch zu erwarten, dass die Enantioselectivität hierdurch reduziert wird.

Bei der Verwendung einer anderen (oxidationsstabilen) Ligandenklasse anstatt der Phosphoramidite könnte die Überführung der chiralen Präkatalysatoren in die aktiven Katalysatoren mit Trimethylamin-*N*-oxid **101** möglich sein. Durch die Isolierung der katalytisch aktiven Spezies der chiralen Katalysatoren und deren direkte Einsetzung in Katalysen würde dieser Schritt entfallen, und die Reaktionsbedingungen (Temperatur, Wasserstoffdruck) könnten völlig frei gewählt werden.

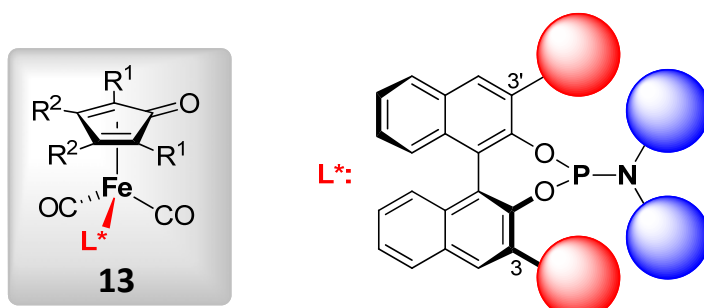


Abb. 7.1 Variierte Strukturmerkmale in den Cyclopentadienonliganden und den Phosphoramiditliganden der katalytisch eingesetzten chiralen Eisenpräkatalysatoren **13**. R^1 : TMS, Ph; R^2 : H, Ph, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ (verbrückend), $-(\text{CH}_2)_4-$ (verbrückend). Die rote und blaue Kugel in der Phosphoramiditstruktur stellen beliebige Reste dar.

Es wurde gezeigt, dass die Kombination bestimmter Strukturmerkmale im Phosphoramiditliganden und im Cyclopentadienonliganden der chiralen Eisenkomplexe **13** (Abb. 7.1) zu sehr unterschiedlichen Ausbeuten (Abschnitt 6.2.2.1) und Enantiomerenüberschüssen (Abschnitt 6.2.2.2) führt. Es wurde festgestellt, dass sowohl die Einführung großer Substituenten in 3- und in 3'-Position, als auch am Aminstickstoffatom des Phosphoramiditliganden, einen der „natürlichen“ Enantioselectivität des Binaphthylsystems entgegengesetzten Effekt auf die

Selektivität hat. Aufgrund dieser konträren Beziehung sind keine exzellenten Enantiomerenüberschüsse auf Basis der Binaphthyl-Phosphoramiditgrundstruktur zu erwarten. Möglicherweise verstärkt aber die Einführung großer Reste in 6-,6'- oder 7-,7'-Position des Binaphthyls die inhärente Selektivität des Binaphthyls.

Die höchsten absoluten (der „natürlichen“ Enantioselektivität des Binaphthylringsystems entgegengesetzten) Enantiomerenüberschüsse sollten auf Basis der vorliegenden Daten bei maximaler Größe sowohl der Substituenten in 3- und in 3'-Position, als auch der Reste am Aminstickstoffatom erzielt werden.

In den in Abb. 7.2 gezeigten Eisenpräkatalysatoren (*S*)-**181** und (*S*)-**182** wurden diejenigen Strukturmerkmale miteinander kombiniert, die die größten (der „natürlichen“ Selektivität des Binaphthylsystems entgegengesetzten) Enantiomerenüberschüsse erzeugt haben.

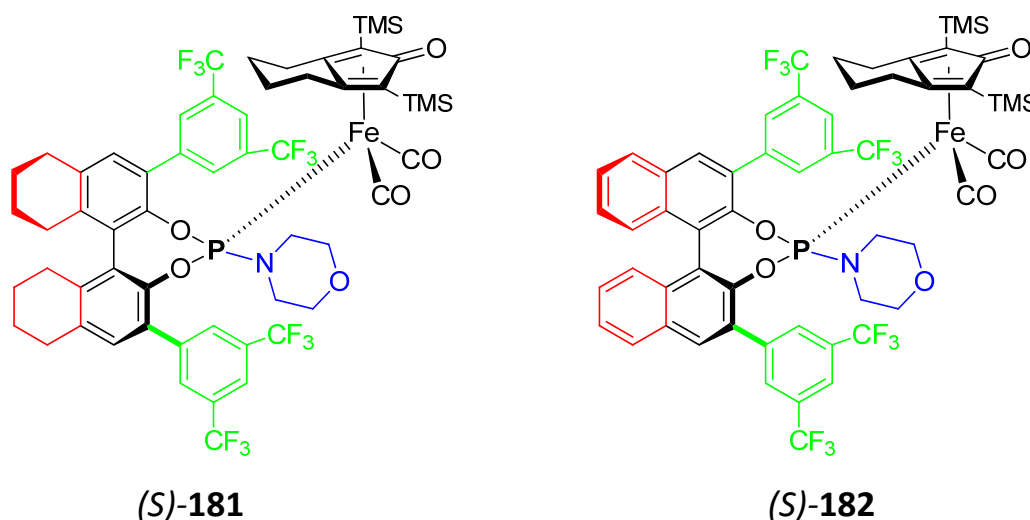


Abb. 7.2 Die vielversprechenden Phosphoramiditeisenpräkatalysatoren (*S*)-**181** und (*S*)-**182**.

Die mit Octahydrobinaphthylphosphoramiditeisenpräkatalysatoren durchgeführten Katalysen lieferten sehr schlechte Ausbeuten. Aus diesem Grund sollten statt der Octahydrobinaphthylphosphoramiditliganden die vollständig aromatischen Binaphthylphosphoramiditliganden verwendet werden. Während der Komplex (*S*)-**181** den größeren Enantiomerenüberschuss liefern sollte, stellt die Verbindung (*S*)-**182** somit einen Kompromiss zwischen erwarteter hoher Enantioselektivität und gleichzeitig erwartetem hohem Umsatz dar.

Außerdem könnten Phosphoramidite als Liganden verwendet werden, die nicht auf dem bisher verwendeten Binaphthylgrundgerüst basieren – beispielsweise die in Abb. 7.3 (S. 160) gezeigten Ligandengrundgerüste (*R*)-**183**, (*R*)-**184** oder (*S,S*)-**185**.^[52]

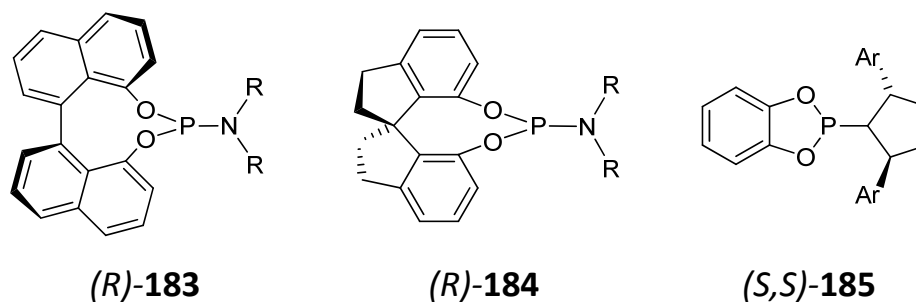


Abb. 7.3 Andere mögliche Phosphoramiditgrundgerüste: 8,8'-verknüpftes Binaphthol (*R*)-**183**, Spirobiindandiol (*R*)-**184** und das Catechol (*S,S*)-**185**.

Um die bereits durchgeführten mechanistischen Studien zu vertiefen, könnte die Reversibilität der Oxidation der Eisenhydridkatalysatoren durch eine cyclovoltammographische Untersuchung unter Wasserstoffatmosphäre nachgewiesen werden.

Des Weiteren könnten ^{57}Fe -Mößbauerspektren der Phosphoramiditeisentricarbonylkomplexe und der entsprechenden Hydridkatalysatoren aufgenommen werden. Durch ^{57}Fe -mößbauer-spektroskopische Untersuchungen von Reaktionsmischungen der Eisenhydridkatalysatoren mit Carbonylverbindungen oder mit Iminen könnte das Vorliegen von Intermediaten (beispielsweise von Substrat-Katalysatorkomplexen) nachgewiesen werden. Zu deren Charakterisierung bietet sich außerdem die Kernresonanzspektroskopie an.

8. Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

8.1.1 Lösemittel und Reagenzien

Bei allen Versuchen wurden, sofern nicht anders angegeben, absolutierte Lösemittel verwendet. Diese wurden erhalten, indem das Lösemittel unter Inertgasatmosphäre mit einem geeigneten Trockenmittel refluxiert und anschließend abdestilliert wurde. Diethylether, Toluol und Tetrahydrofuran wurden unter Zusatz von Benzophenon über Natrium, Dichlormethan und *n*-Hexan über Calciumhydrid getrocknet. 1,2-Dimethoxyethan wurde unabsolutiert verwendet. Der verwendete Wasserstoff wurde einer Druckgasflasche entnommen und hatte eine Reinheit von 99.999 %. Sonstige käufliche Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

8.1.2 Kieselgel

Es wurde Kieselgel (0.035-0.070 mm, 60 Å) der Firma *Acros Organics* eingesetzt.

8.1.3 Inertgas

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders beschrieben, unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Dazu wurde *Linde Argon 4.6* (99.996 % Ar) verwendet, welches durch ein Säulensystem geleitet wurde, in dem es zunächst über Blaugel vorgetrocknet, dann durch einen BTS-Katalysator (*BASF*) deoxygeniert und über SICAPENT® (*Merck*) getrocknet wurde.

8.1.4 Glovebox

Zur Handhabung luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen wurde eine Glovebox vom Typ *Unilab 3495-A* mit Gebläse *MB-BL-1* und Umlaufkühlung durch *Lauda WK-1200* der Firma *MBraun* verwendet. Arbeitsgas war *Linde Argon 4.6* (99.996 % Ar) mit <1 [ppm] Wasser und <1 [ppm] Sauerstoff.

8.1.5 Schmelzpunktbestimmung (Smp)

Es wurde eine *Büchi* Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach *Tottoli* verwendet. Alle Schmelzpunkte wurden, sofern nicht anders angegeben, in offenen Kapillaren gemessen und sind unkorrigiert.

8.1.6 ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie

^{57}Fe -mößbauerspektroskopische Untersuchungen wurden in Kooperation mit *Dr. Eckhard Bill* und *Bernd Mienert* am *Max Planck Institut für Bioanorganische Chemie* in *Mülheim an der Ruhr* durchgeführt. Messungen wurden mit einem Spektrometer mit alternierender konstanter Beschleunigung aufgenommen. Die Temperatur wurde über einen *Oxford Instruments Variox* oder einen *Oxford Instruments Mößbauer-Spectromag* Kryostaten konstant gehalten. Letztgenannter ist ein System aus paarweise geteilten supraleitenden Magneten zum Erzeugen magnetischer Felder bis zu einer Feldstärke von 8 T am Probenort bei einer Temperatur von 1.5-250 K. Das Feld in der Probe steht senkrecht auf dem von einer $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ -Strahlenquelle emittierten Gammastrahl. Die Isomerieverschiebungen I.S. sind relativ zu metallischem Eisen bei 300 K angegeben. Die Fits an die Nullfeldspektren sind Lorentzfits, und die magnetischen ^{57}Fe -Mößbauerspektren wurden unter Verwendung der gewöhnlichen Kern-Hamiltonoperatoren simuliert.^[93]

8.1.7 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Es wurde ein *Bruker DPX-300* (^1H : 300.13 MHz; ^{13}C : 75.47 MHz), ein *Bruker Avance II AV-300* (^1H : 300.13 MHz; ^{13}C : 75.48 MHz; ^{31}P : 121.45 MHz), ein *Bruker DRX-500* (^1H : 500.13 MHz; ^{13}C : 125.03 MHz) und ein *Bruker Avance AV-600* (^1H : 600.20 MHz; ^{13}C : 150.94 MHz; ^{31}P : 243.01 MHz) verwendet. Alle Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, bei einer Temperatur von 298 K gemessen. Chemische Verschiebungen δ sind unter Nennung des verwendeten Lösemittels relativ zu Tetramethylsilan in *parts per million* (ppm) angegeben. Heterokernspektren wurden unreferenziert aufgenommen. ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -entkoppelt aufgenommen, sofern nicht anders angegeben. Kopplungen J sind in Hertz [Hz] angegeben. Die Feinstruktur der Spektren ist wie folgt abgekürzt: s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, q=Quartett, m=Multiplett. Alle Spektren wurden nach erster Ordnung interpretiert und die Zuordnung der Signale erfolgte, sofern nicht anders angegeben, unter Verwendung von ^{13}C -DEPT-, ^{13}C -APT- und/oder zweidimensionaler Spektren sowie von Literatur.^[94]

8.1.8 Gaschromatographie (GC)

Ein *Hewlett-Packard HP 6890 Series Gaschromatograph* mit einem Injektor, einem Autosampler und einem Flammenionisationsdetektor wurde verwendet. Trägergas war Helium 5.0. Das verwendete Säulenmaterial und Temperaturprogramm sind an den entsprechenden Stellen angegeben.

8.1.9 Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC-MS)

Es wurde ein *Hewlett-Packard HP 6890 Series Gaschromatograph* mit Injektor, Autosampler und einem *HP 5973* massensensitiven Detektor verwendet. Trägergas war Helium 5.0, das Säulenmaterial war *HP-5: Crosslinked Silicone Gum Kapillarsäule* (Länge 30 [m], 0.25 [mm] Innendurchmesser, 0.33 [µm] Schichtdicke). Das verwendete Temperaturprogramm ist an den entsprechenden Stellen angegeben.

8.1.10 Electron-Impact-Massenspektrometrie (EI-MS)

Das verwendete Gerät war ein doppelfokussierendes *Finnigan MAT95*.

8.1.11 Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS)

Es wurde ein *Agilent 1100* der Firma *Agilent Technologies* verwendet. Der Fluss betrug 0.5 [mL/min] und die Kapillarspannung 3.6 [kV].

8.1.12 Elementaranalyse (EA)

Die Proben wurden über Nacht im Hochvakuum ($<10^{-4}$ [mbar]) getrocknet und an einem *Vario EL* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* auf ihren Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt hin untersucht.

8.1.13 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Es wurde ein *FT-IR 1600* der Firma *Perkin-Elmer* verwendet. Die Positionen der Banden wurden in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben und ihre Intensitäten mit s für strong (sehr intensiv), m für medium (mittlere Intensität) und w für weak (wenig intensiv) gekennzeichnet.

8.1.14 Röntgenstrukturanalyse (X-Ray)

Die Analysen wurden von *Dr. Jörg M. Neudörfl* und *Dr. Hans Lex* in der Röntgenstrukturanalyse-Abteilung des *Departments für Chemie der Universität zu Köln* an einem *Nonius Kappa CCD Vierkreisdiffraktometer* mit *Nonius Collect* und *Denzo* Mess- und Auswertesoftware unter Verwendung von $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ($\gamma = 0.71973 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm *ShelXS86*, die Verfeinerung mit *ShelXL97* unter Verwendung der Full-matrix-least-squares-on- F^2 -Methode.

Die bei den Kristallstrukturdaten genannten Parameter **a**, **b** und **c** sind wie folgt definiert (weitere Details hierzu finden sich in der Literatur^[95]):

$$[\mathbf{a}] \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta^2}{m-n}} \quad \begin{array}{l} m = \text{Zahl der Reflexe} \\ n = \text{Zahl der Parameter} \end{array}$$

$$[\mathbf{b}] \quad R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

$$[\mathbf{c}] \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

8.1.15 Kugelrohrdestille

Kugelrohrdestillationen wurden in einem von der Feinmechanik-Werkstatt des *Departments für Chemie der Universität zu Köln* gebauten Ofen durchgeführt. Der Controller trägt die Spezifikation *Werma HBC 2/10 S011* und der Motor *Büchi Rotavap-R*.

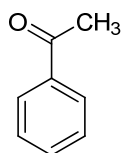
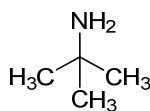
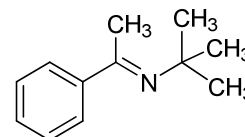
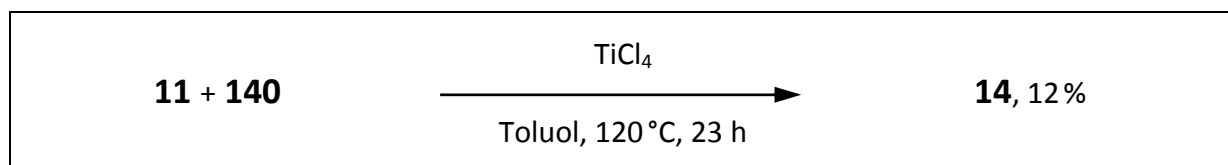
8.1.16 Anmerkung zu Laborjournalnummern

Die in Klammern angegebenen Nummern sind Verweise auf die entsprechenden Laborjournal-Einträge. Die vorangestellte römische Zahl beschreibt die Bandnummer des Laborjournals, die nach dem Namenskürzel angefügte arabische Zahl ist die Nummer des entsprechenden Versuches.

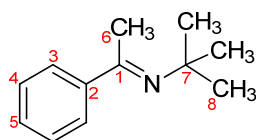
8.2 Synthese ungesättigter Substrate

8.2.1 Synthese von 2,2-Dimethyl-N-(α -methyl-benzyliden)-propylamin **14**

[II-VDH124]

**11****140****14**

Es wurden 10.0 g Acetophenon **11** (83 mmol; 1.0 eq; dest.) und 24.0 g *tert*-Butylamin **140** (324 mmol; 3.9 eq; dest.) in einem inertisierten Schlenkkolben in 30 mL Toluol gelöst. Zu der auf 0 °C gekühlten Lösung wurden langsam 12 g Titantetrachlorid (63 mmol; 0.7 eq) in 30 mL Toluol getropft. Einige Minuten nach vollendeter Zugabe des Titantetrachlorids wurde die Reaktionsmischung in einen Autoklaven überführt und unter Argon (20 bar) für 23 Stunden auf 120 °C erwärmt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde sie mit Diethylether aus dem Reaktionsgefäß gewaschen, der ausgefallene Feststoff abgenutscht und anschließend mit 200 mL Diethylether gewaschen. Das dunkelrote Filtrat wurde einer Kugelrohrdestillation unterworfen und das flüssige Imin **14** bei 0.3 mbar und 80 °C destillativ abgetrennt.

**14**

Ausbeute 3.05 g (17.4 mmol, 12%; Lit.^[78]: 39%);

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$; $M = 175.27 \text{ g/mol}$.

$^1\text{H-NMR}$ (DPX-300; CDCl_3) δ [ppm]: 7.78 (m, 2H, H-3), 7.38 (m, 3H, H-4&5), 2.40 (s, 3H, H-6), 1.46 (s, 9H, H-8).

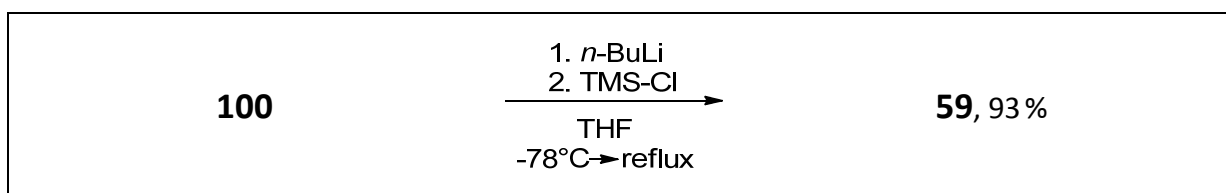
$^{13}\text{C-NMR}$	(DPX-300; CDCl_3) δ [ppm]: 162.2 (C-1), 143.2 (C-2), 128.9 (C-5), 128.0 (2C, C-4), 126.5 (2C, C-3), 55.1 (3C, C-8), 30.5 (C-7), 19.2 (C-6).
GC-MS	(HP-5, 30 m; 50 °C (5 min), 20 °C/min, 280 °C (10 min); Trägergas: Helium, 1.0 mL/min; Lösemittel: CH_2Cl_2): τ_R = 8.07 min: $[m/z]$ = 175 (M), 160 (M - CH_3).
IR	(ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3055 (m); 2965 (s); 2867 (s); 1953 (w); 1887 (w); 1808 (w); 1728 (w); 1685 (w); 1638 (s); 1577 (m); 1487 (s); 1461 (s); 1444 (s); 1387 (m); 1361 (s); 1308 (m); 1270 (s); 1207 (s); 1178 (s); 1154 (w); 1102 (w); 1078 (m); 1025 (s); 984 (m); 915 (m); 865 (w); 841 (w); 759 (s); 738 (s); 689 (s); 630 (s).

Die Signalzuordnung in NMR-Spektren erfolgte über die Auswertung zweidimensionaler Spektren. Die beobachteten Signale stimmen mit den vorhandenen Literaturwerten überein.^[77]

8.3 Synthese achiraler Eisentricarbonylkomplexe

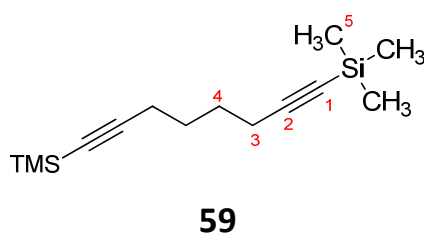
8.3.1 Synthese von 1,8-Di(trimethylsilyl)-1,7-octadiin **59**

[II-VDH061]



In einem inertisierten 500 mL Rundkolben wurden 5.50 g (51.8 mmol; 1.0 eq) des Diins **100** in 200 mL THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Über einen Tropftrichter wurden 42.50 mL (2.5 M in *n*-Hexan; 106.2 mmol; 2.05 eq) *n*-Butyllithium zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Stunde wurde erneut auf -78°C gekühlt und 13.51 g (124.3 mmol; 2.4 eq) Chlortrimethylsilan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde zunächst langsam auf Raumtemperatur erwärmt und dann für 15 Minuten refluxiert. Nach erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit 100 mL Wasser und danach mit 100 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Diin **59** wurde in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

Bei circa 0°C erstarrte die Substanz und lieferte für eine röntgendiffraktometrische Untersuchung geeignete Kristalle.



Ausbeute	12.09 g (48.2 mmol, 93 %; Lit.: <i>nicht bekannt</i>); $C_{14}H_{26}Si_2$; $M = 250.53$ g/mol.
1H-NMR	(DPX-300; $CDCl_3$) δ [ppm]: 2.04-2.16 ppm (m, 4H, H-3); 1.40-1.55 (m, 4H, H-4); 0.00 (s, 18H; H-5).
^{13}C-NMR	(DPX-300; $CDCl_3$) δ [ppm]: 107.0 (2C, C-1); 84.6 (2C, C-2); 27.6 (2C, C-4); 19.4 (2C, C-3); 0.2 (6C, C-5).
IR	(ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2956 (s), 2894 (s), 2861 (m), 2172 (s), 1456 (m), 1427 (m), 1323 (m), 1247 (s), 1044 (s), 998 (m), 943 (s), 828 (s), 756 (s), 696 (s), 638 (s).
GC-MS	(HP-5, 30 m; 50°C (5 min), 20°C/min, 280 °C (10 min); Trägergas: Helium, 1.0 mL/min; Lösemittel: CH_2Cl_2): $\tau_R = 9.0$ min: $[m/z] = 235$ (M - CH_3), 162, 155, 147, 137.
HR-MS	(ESI; pos.) $[m/z]$ von $(M - CH_3)^+$ mit $M = C_{14}H_{26}Si_2$: berechnet: 235.1338 u; gefunden: 235.133 u (± 0.0015 u).

Die Signalzuordnung in NMR-Spektren erfolgte über die Auswertung zweidimensionaler Spektren sowie mittels Literatur.^[96]

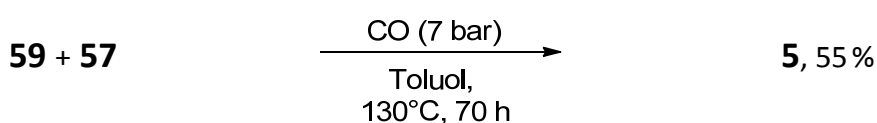
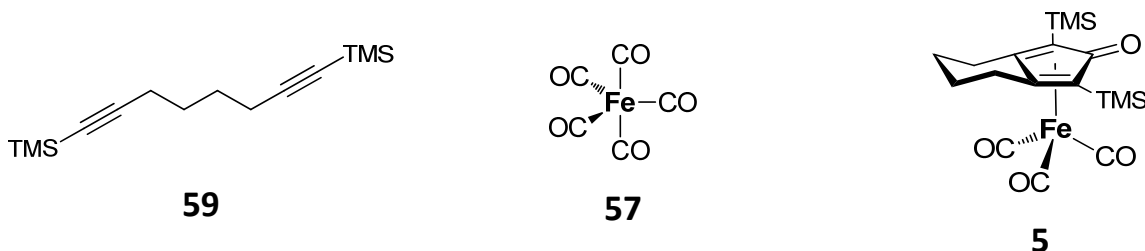
X-Ray	empirische Summenformel	$C_{28}H_{52}Si_4$
	Formelgewicht pro EZ	501.06 g/mol
	Temperatur	100(2) K
	Wellenlänge	0.71073 Å (Mo- K_α)
	Kristallsystem	triklin
	Raumgruppe	P-1
	Elementarzellengröße	$a = 7.4225(7)$ Å; $\alpha = 86.770(6)^\circ$; $b = 9.7235(6)$ Å; $\beta = 86.710(4)^\circ$; $c = 12.1667(13)$ Å; $\gamma = 82.027(6)^\circ$
	Volumen	$867.14(13)$ Å ³
	Z	1
	berechnete Dichte	0.960 g/cm ³
	Absorptionskoeffizient	0.184 mm ⁻¹
	F(000)	276
	Kristallgröße	0.3 x 0.3 x 0.1 mm

θ-Bereich für Datensammlung	2.12° bis 27.00°
begrenzende Indizes	$-7 \leq h \leq 9$; $-12 \leq k \leq 12$; $-10 \leq l \leq 15$
gesammelte Reflexe [unabhängig]	4591 / 3598 [$R_{\text{int}} = 0.0297$]
beobachtete Reflexion [$I > 2\sigma(I)$]	2396
Vollständigkeit bis $\theta = 27.00^\circ$	94.6 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	<i>Full-matrix least-squares on F^2</i>
Daten / Begrenzungen / Parameter	3598 / 0 / 486
Goodness-of-fit on F^2 [a]	1.336
endgültige Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1^{[b]} = 0.0572$; $wR_2^{[c]} = 0.1436$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1^{[b]} = 0.0933$; $wR_2^{[c]} = 0.1567$
größte Differenz zw. Peak und Loch	0.953 und -0.884 e·Å ⁻³

Atom	X · 10 ⁴ Å	Y · 10 ⁴ Å	Z · 10 ⁴ Å	U _(eq) · 10 ³ Å ²
Si(1)	3950(1)	8603(1)	3169(1)	34(1)
C(2)	3897(3)	7433(2)	915(2)	28(1)
C(3)	3932(3)	7854(2)	1822(2)	30(1)
C(6)	3876(3)	6932(2)	-201(2)	32(1)
C(14)	4902(8)	5522(3)	-339(3)	113(2)
C(17)	5108(4)	7270(3)	4138(2)	49(1)
C(21)	1559(4)	9148(3)	3673(3)	61(1)
C(25)	5187(5)	10140(3)	2982(3)	65(1)
Si(2)	-16(1)	4124(1)	2591(1)	35(1)
C(1)	842(3)	2869(3)	1556(2)	34(1)
C(5)	2091(3)	1026(2)	43(2)	32(1)
C(7)	1414(3)	2044(2)	874(2)	32(1)
C(8)	555(3)	378(2)	-431(2)	28(1)
C(16)	-2038(4)	3517(3)	3337(3)	53(1)
C(18)	-635(4)	5855(3)	1889(3)	54(1)
C(1A)	1808(5)	4182(5)	3558(3)	91(2)

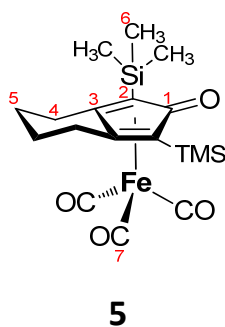
8.3.2 Synthese von Tricarbonyl(1,3-bis(trimethylsilyl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-inden-2-on)eisen(0) **5**

[II-VDH064]



In einem inertisierten 50 mL Schlenkkolben wurden 0.50 g (2.0 mmol; 1.0 eq) des Diins **59** und 5.52 g (8.0 mL; 27.5 mmol; 13.7 eq) Eisenpentacarbonyl **57** in 12 mL Toluol gelöst und mit drei *freeze-pump-thaw*-Zyklusdurchgängen entgast. Die Reaktionsmischung wurde in einen Autoklaven überführt und unter Kohlenstoffmonoxid (7 bar) für 70 Stunden ohne Rühren auf 130 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, über Celite filtriert und flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der braungelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt (40 g Kieselgel; *n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=10:1; $R_f=0.23$). Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck verblieb der Eisentricarbonylkomplex **5** in Form eines kristallinen gelben Feststoffes.

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung des kristallinen Feststoffes bestätigte die erwartete Struktur von **5**, konnte jedoch aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle nicht zu Ende geführt werden.



Ausbeute 0.48 g (1.1 mmol, 55 %; Lit.^[3]: 57 %);

$C_{18}H_{26}FeO_4Si_2$; $M = 418.41$ g/mol.

Smp 126-129 °C (Lit.^[3]: 135 °C).

1H -NMR (DPX-300; C_6D_6) δ [ppm]: 2.15 (m, 4H, H-4); 1.24 (m, 4H, H-5); 0.33 (s, 18H, H-6).

^{13}C -NMR (DPX-300; C_6D_6) δ [ppm]: 209.8 (3C, C-7); 111.1 (2C, C-3); 71.9 (2C, C-2); 24.9 (2C, C-4); 22.3 (2C, C-5); -0.2 (6C, C-6).

Das zu C-1 gehörende Signal wurde nicht beobachtet.

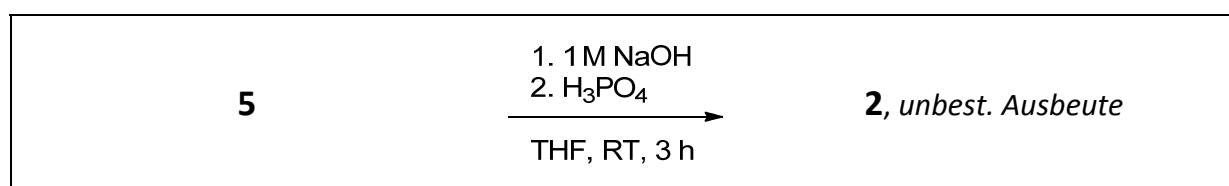
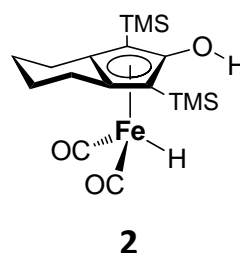
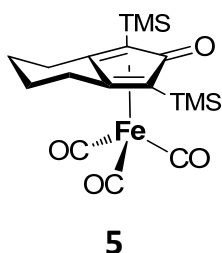
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 949 (m), 2896 (w), 2059 (s), 1988 (s), 1956 (m), 1604 (s), 1442 (m), 1396 (m), 1370 (m), 1309 (w), 1240 (s), 1082 (w), 1042 (m), 887 (m), 843 (s), 827 (s), 769 (m), 746 (s), 695 (m), 617 (s).

ESI-MS (pos.; MeOH) $[m/z] = 419.0$ ($M+H$)⁺.

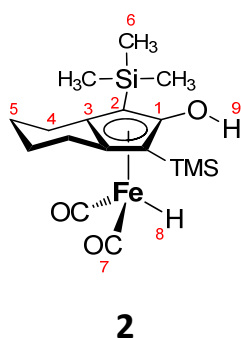
Die Signalzuordnung in NMR-Spektren erfolgte mittels Literatur.^[3] Die beobachteten Signale stimmen mit den Literaturwerten überein.

8.3.3 Synthese von Dicarboxylhydro[(1,2,3,3a,7a- η^5)4,5,6,7-tetrahydro-2-hydroxy-1,3-bis(trimethylsilyl)-1*H*-inden-1-yl]eisen **2**

[II-VDH071]



In einem inertisierten 50 mL Schlenkkolben wurden 150 mg (0.34 mmol; 1.0 eq) des Eisentri-carbonylkomplexes **5** in 6 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden 2.9 mL (2.9 mmol; 8.5 eq) mittels *freeze-pump-thaw* entgaste 1 M Natronlauge gegeben und die Lösung drei Stunden gerührt. Daraufhin wurden 0.1 mL ebenfalls mittels *freeze-pump-thaw* entgaste konzentrierte Phosphorsäure zugegeben und einige Minuten gerührt. Es wurde Diethylether zugesetzt, die sich ausbildende organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration über eine kurze unter Inertgas stehende Kieselgelsäule wurde der Eisenhydrid-carbonylkomplex **2** in Form eines braunschwarzen Feststoffes erhalten.



Ausbeute Unbestimmt, verunreinigt (Lit.^[48]: keine Ausbeute angegeben);

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{FeO}_3\text{Si}_2$; $M = 392.42 \text{ g/mol}$.

$^1\text{H-NMR}$ (AV-300; C_6D_6) δ [ppm]: 3.85 (s, 1H, H-9); 2.05-2.60 (m, 4H, H-4); 1.25-1.70

(br. m, 4H, H-5); 0.39 (s, 18H, H-6); -11.50 (s, 1H, H-8).

¹³C-NMR

(DPX-300; C₆D₆) δ [ppm]: 209.8 (2C, C-7); 111.1 (2C, C-3); 71.9 (2C, C-2); 24.9 (2C, C-4); 22.3 (2C, C-5); -0.2 (6C, C-6).

Das zu C-1 gehörende Signal wurde nicht beobachtet.

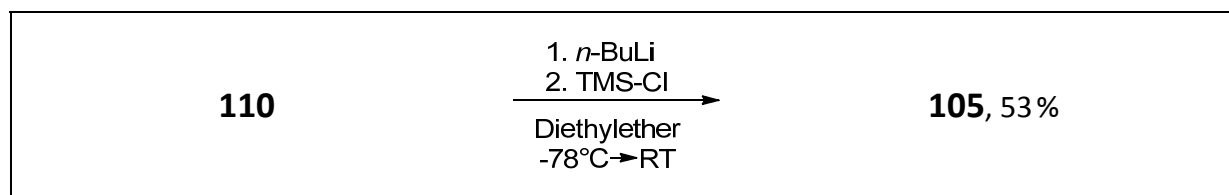
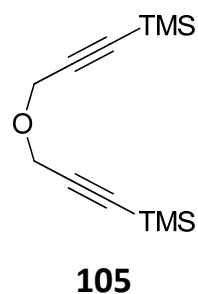
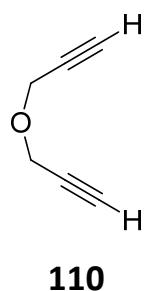
ESI-MS

(neg.; MeOH) [m/z] = 391.0 (M - H)⁻.

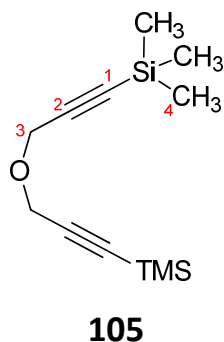
Die Signalzuordnung in NMR-Spektren erfolgte mittels Literatur.^[48] Die beobachteten Signale stimmen (mit Ausnahme des nicht beobachteten Signals von C-1) mit den Literaturwerten überein.

8.3.4 Synthese von Bis[3-(trimethylsilyl)prop-2-in-1-yl]ether **105**

[II-VDH076]



In einem inertisierten 250 mL Dreihalskolben wurden 5.0 g (94.1 mmol; 1.0 eq) des Diins **110** in 66 mL Diethylether gelöst. Zu der auf -78°C gekühlten Lösung wurden unter Rühren 44.6 mL (2.5 M in *n*-Hexan; 111.6 mmol; 2.1 eq) *n*-Butyllithium zugetropft. Innerhalb von 90 Minuten wurde auf Raumtemperatur erwärmt und dann erneut auf -78°C gekühlt. Anschließend wurden 11.71 g (107.9 mmol; 2.02 eq) Chlortrimethylsilan innerhalb von 15 Minuten zugegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung bei 0°C mit ca. 100 mL Wasser versetzt, mit Diethylether extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösemittel bei vermindertem Druck entfernt worden war, wurde das Rohprodukt im Ölpumpenvakuum destilliert (70°C bei 0.9 mbar). Das Diin **105** wurde in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.



Ausbeute 8.71 g (49.4 mmol, 53 %, Lit.^[96]: 94 %);

$C_{12}H_{22}OSi_2$; $M = 238.47$ g/mol.

1H -NMR (DPX-300; $CDCl_3$) δ [ppm]: 4.18 (s, 4H, H-3); 0.13 (s, 18H, H-4).

^{13}C -NMR (DPX-300; $CDCl_3$) δ [ppm]: 100.6 (2C, C-2); 91.9 (2C, C-1); 57.1 (2C, C-3); 0.4 (6C, C-4).

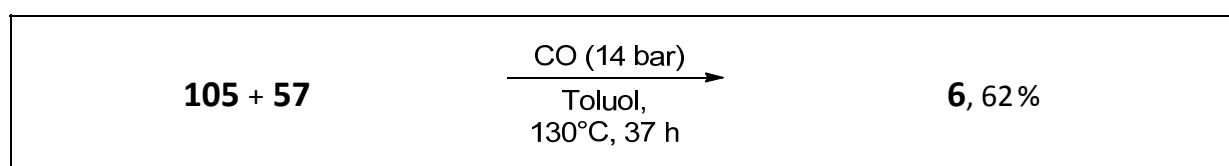
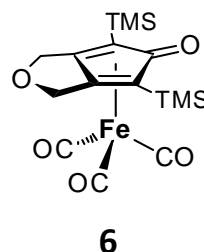
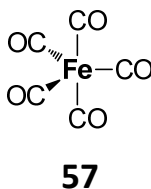
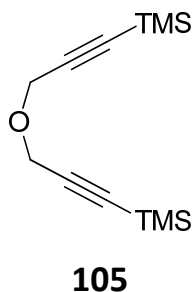
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2959 (s), 2897 (m), 2847 (m), 2791 (w), 2173 (m), 2006 (w), 1949 (w), 1440 (m), 1407 (m), 1374 (m), 1340 (s), 1248 (s), 1081 (s), 1042 (s), 990 (s), 921 (m), 842 (s), 759 (s), 698 (s), 674 (s), 649 (s), 622 (s).

GC-MS (HP-5, 30 m; 50 °C (5 min), 20 °C/min, 280 °C (10 min); Trägergas: Helium, 1.0 mL/min; Lösemittel: CH_2Cl_2): $\tau_R = 8.2$ min: $[m/z] = 237, 223, 207, 199, 193, 165, 97, 73$.

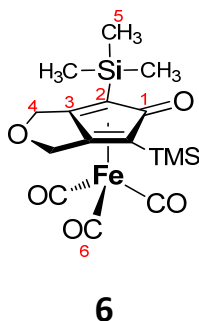
Die Signalzuordnung in NMR-Spektren erfolgte mittels Literatur.^[96] Die beobachteten Signale stimmen mit den Literaturwerten überein.

8.3.5 Synthese von Tricarbonyl(4,6-bis(trimethylsilyl)-1*H*-cyclopenta[*c*]furan-5(3*H*)-on)eisen(0) **6**

[II-VDH118, III-VDH153]



In einem inertisierten 50 mL Schlenkkolben wurden 2.0 g (8.4 mmol; 1.0 eq) des Diins **105** und 3.3 g (2.2 mL; 16.8 mmol; 2.0 eq) Eisenpentacarbonyl **57** in 10 mL Toluol gelöst und bei vermindertem Druck entgast. Die Reaktionsmischung wurde in einen Autoklaven überführt und unter Kohlenstoffmonoxid (14 bar) für 45 Stunden ohne Rühren auf 130°C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, über Celite filtriert und flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der braungelbe Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt (200 g Kieselgel; *n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=10:1; $R_f=0.17$). Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde der Eisentricarbonylkomplex **6** in Form eines zitronengelben Feststoffes erhalten.



Ausbeute 2.1 g (5.2 mmol, 62%; Lit.: *nicht angegeben*);
 $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{FeO}_5\text{Si}_2$; $M = 406.36 \text{ g/mol}$.

Smp	109 °C.
¹H-NMR	(DPX-300; CDCl ₃) δ [ppm]: 4.27-4.65 (m, 4H, H-4); 0.28 (s, 18H, H-5).
¹³C-NMR	(DPX-300; CDCl ₃) δ [ppm]: 207.9 (3C, C-6); 182.7 (C-1), 112.8 (2C, C-3); 68.6 (2C, C-2); 67.6 (2C, C-4); -0.9 (6C, C-5).
IR	(ATR): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]: 2958 (m), 2894 (w), 2856 (m), 2070 (s), 2057 (s), 1999 (s), 1961 (m), 1613 (s), 1465 (w), 1416 (m), 1371 (w), 1320 (w), 1243 (s), 1050 (m), 919 (m), 892 (m), 861 (m), 839 (s), 770 (m), 743 (m), 697 (m), 617 (s).
ESI-MS	(pos.; MeOH/H ₂ O = 95:5) [m/z] = 407.0 (M+H) ⁺ .

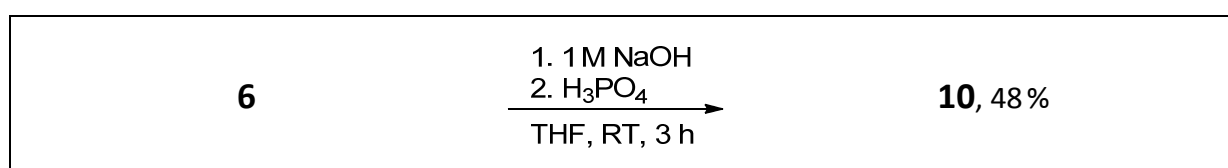
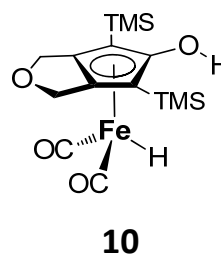
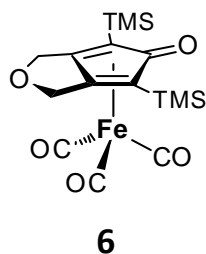
X-Ray	empirische Summenformel	C ₁₆ H ₂₂ FeO ₅ Si ₂
	Formelgewicht pro EZ	406.37 g/mol
	Temperatur	100(2) K
	Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-K _α)
	Kristallsystem	orthorhombisch
	Raumgruppe	Pnma
	Elementarzellengröße	a = 13.099(2) Å; α = 90°; b = 19.744(2) Å; β = 90°; c = 7.6261(10) Å; γ = 90°
	Volumen	1972.3(4) Å ³
	Z	4
	berechnete Dichte	1.369 g/cm ³
	Absorptionskoeffizient	0.907 mm ⁻¹
	F(000)	848
	Kristallgröße	0.1 x 0.05 x 0.1 mm
	θ-Bereich für Datensammlung	3.26° bis 26.99°
	begrenzende Indizes	-8 ≤ h ≤ 16; -20 ≤ k ≤ 19; -9 ≤ l ≤ 4
	gesammelte Reflexe [unabhängig]	4877 / 2003 [R _{int} = 0.1346]
	beobachtete Reflexion [I > 2σ(I)]	1040
	Vollständigkeit bis θ = 26.99°	90.4 %
	Absorptionskorrektur	keine
	Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
	Daten / Begrenzungen / Parameter	2003 / 0 / 121

Goodness-of-fit on F^2 [a]	1.053
endgültige Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1^{[b]} = 0.0652$; $wR_2^{[c]} = 0.1096$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1^{[b]} = 0.1588$; $wR_2^{[c]} = 0.1382$
größte Differenz zw. Peak und Loch	0.791 und -0.688 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$

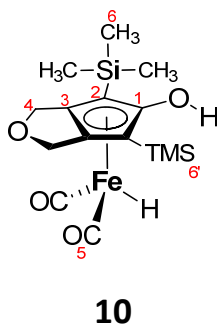
Atom	X $\cdot 10^4 \text{\AA}$	Y $\cdot 10^4 \text{\AA}$	Z $\cdot 10^4 \text{\AA}$	U_(eq) $\cdot 10^3 \text{\AA}^2$
Fe(1)	4835(1)	2500	-156(1)	28(1)
Si(1)	4134(1)	1007(1)	2485(2)	32(1)
O(1)	4617(3)	2500	4238(7)	32(1)
O(2)	2398(3)	2500	-2135(7)	42(2)
O(3)	5299(3)	1388(2)	-2569(5)	42(1)
O(4)	6818(4)	2500	1709(7)	42(2)
C(1)	3981(3)	1890(2)	1658(6)	26(1)
C(2)	3354(4)	959(3)	4522(7)	42(2)
C(3)	5498(4)	844(2)	2972(8)	36(1)
C(4)	3649(4)	406(3)	801(8)	48(2)
C(5)	4213(5)	2500	2772(9)	24(2)
C(6)	3368(3)	2142(2)	241(7)	29(1)
C(7)	2613(4)	1905(3)	-1090(7)	40(2)
C(8)	5111(4)	1834(3)	-1656(7)	33(1)
C(9)	6063(6)	2500	956(10)	32(2)

8.3.6 Synthese von Dicarbonyl[(3a,4,5,6,6a- η^5)-1,3-dihydro-5-hydroxy-4,6-bis(trimethylsilyl)-4*H*-cyclopenta[*c*]furan-4-yl]hydroeisen **10**

[II-VDH080; II-VHD087; III-VDH155]



In einem inertisierten 50 mL Schlenkkolben wurde eine Mischung aus 4 mL (4.00 mmol NaOH; 9.5 eq) einer 1 molaren NatronlaugeLösung und 4 mL THF dreimal mittels *freeze-pump-thaw* entgast. Dann wurden 0.5 g (0.42 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkomplexes **6** zugegeben. Die resultierende gelbe Mischung wurde drei Stunden lang unter Ausschluss von Licht bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit färbte sich die Reaktionsmischung grün. Daraufhin wurden 0.1 mL entgaste konzentrierte Phosphorsäure zugegeben und die Reaktionsmischung für einige Minuten gerührt. Nach Zugabe von Diethylether wurde die organische Phase abgetrennt, über eine kurze unter Argon stehende Kieselgelsäure filtriert und anschließend vom Lösemittel befreit. Der Eisenhydriddicarbonylkomplex **10** wurde in Form eines farblosen Feststoffes erhalten, der mit einer braunen Verunreinigung versetzt war.



Ausbeute 0.33 g (0.20 mmol, 48%; Lit.^[96]: nicht angegeben);

$C_{15}H_{24}FeO_4Si_2$; $M = 380.36$ g/mol.

Smp 109 °C (Zers.).

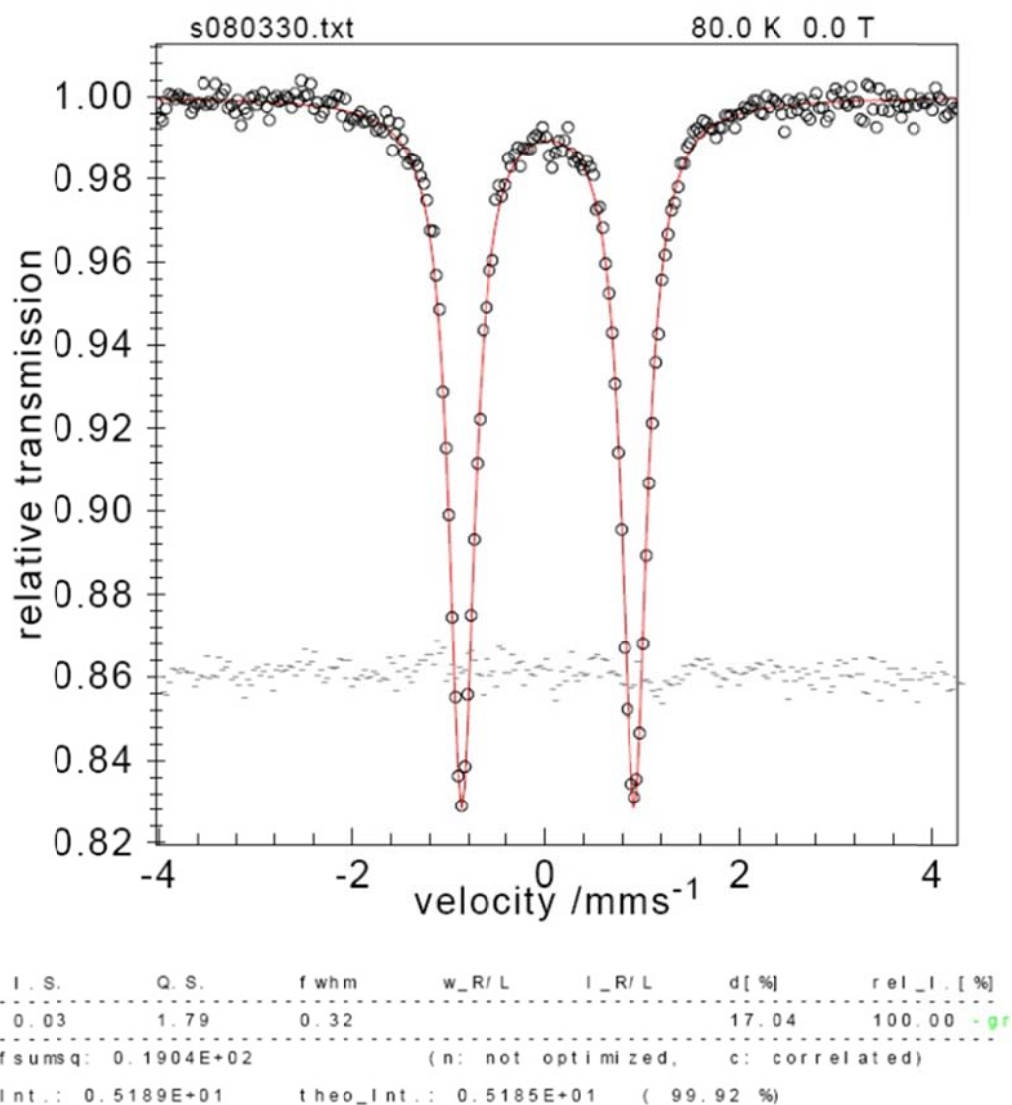
1H -NMR (AV-300; C_6D_6) δ [ppm]: 4.35 (s, 4H, H-4); 3.46 (br. s, 1H, O-H); 0.18 (s, 18H, H-6); -11.64 (s, 1H, Fe-H).

^{13}C -NMR (DPX-300; C_6D_6) δ [ppm]: 215.5 (2C, C-5), 146.6 (C-1), 105.7 (2C, C-3), 67.5 (2C, C-2), 67.0 (2C, C-4), 1.2 (3C, C-6/6'), -0.3 (3C, C-6/6').

ESI-MS (neg.; MeOH/H₂O=95:5) $[m/z] = 413.0$; 379.0 ($M - H$)⁻.

Mößbauer ^{57}Fe -Mößbauerspektrum des Festkörpers **10**.

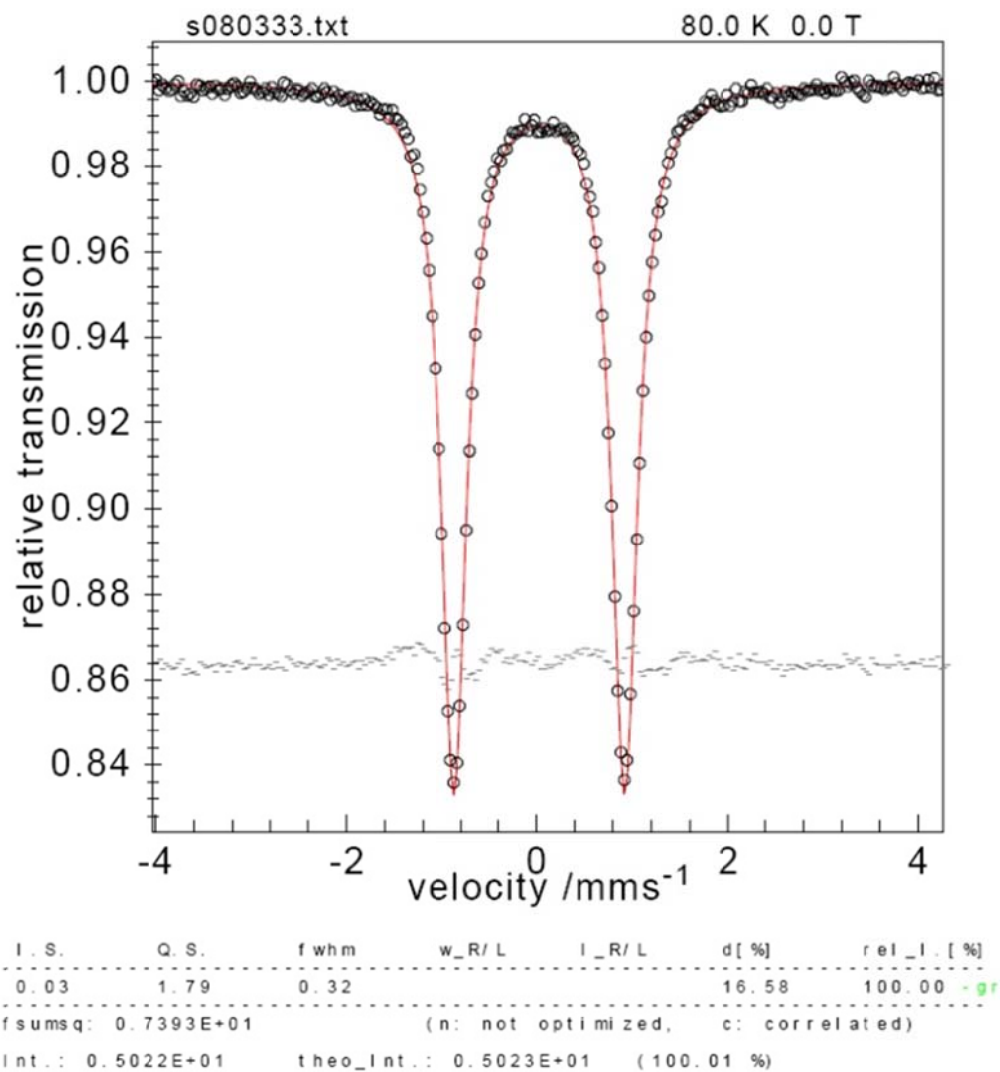
Aufgenommen im MPI für Bioanorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr.



Mößbauer

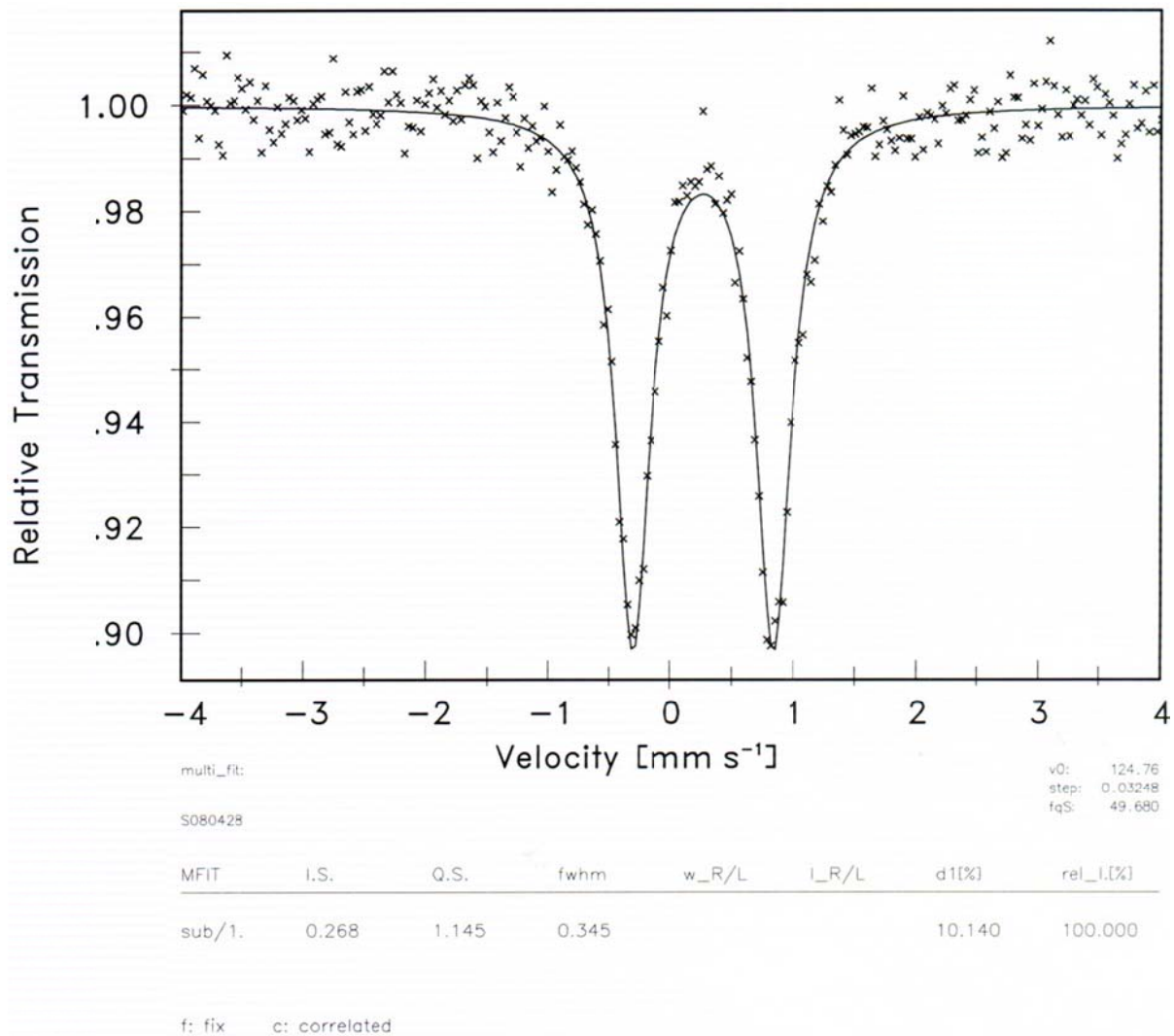
^{57}Fe -Mößbauerspektrum einer Lösung von Komplex **10** in Benzol.

Aufgenommen im MPI für Bioanorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr.



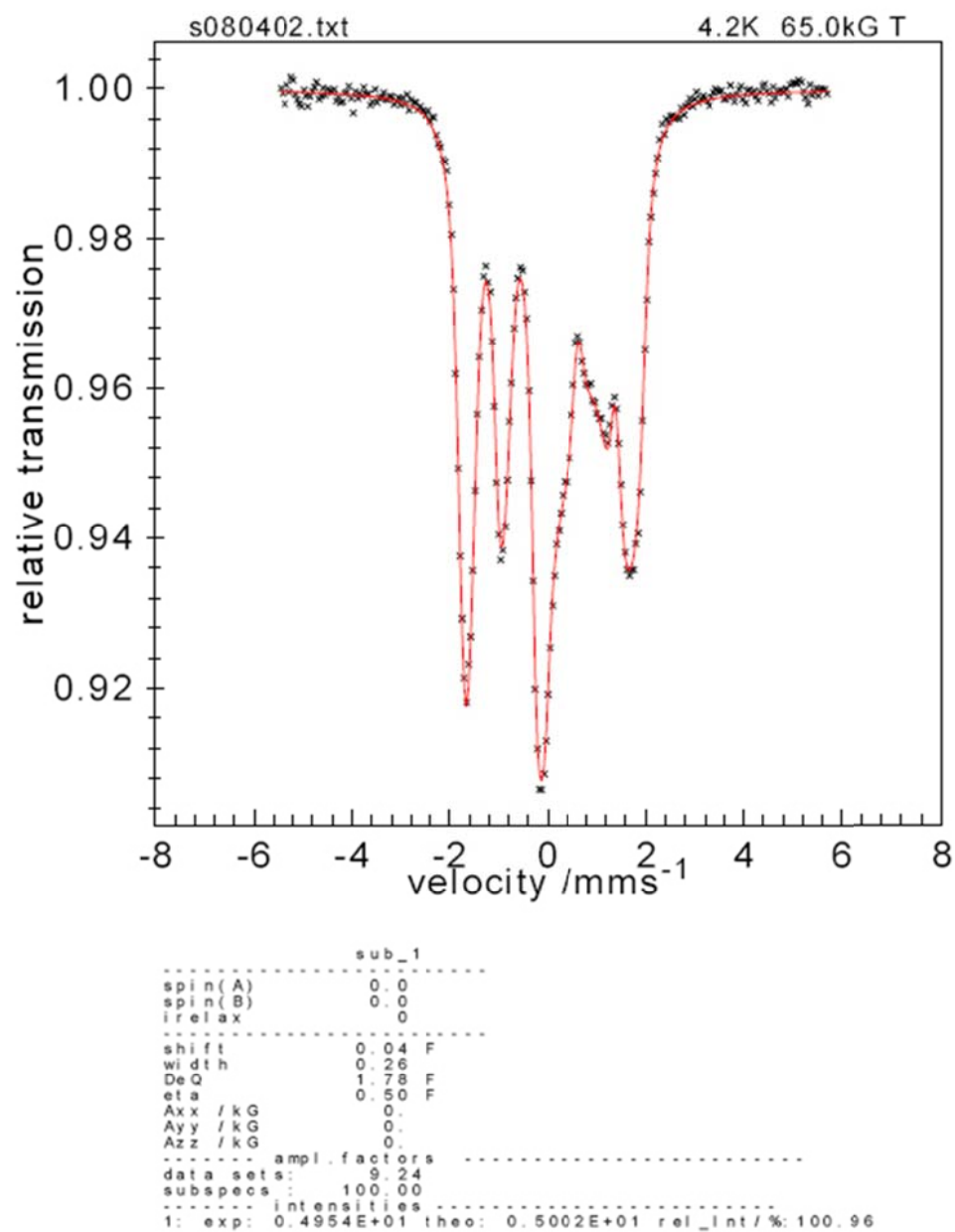
Mößbauer ^{57}Fe -Mößbauerspektrum einer Lösung von Komplex **10** und Benzaldehyd **64** in Benzol.

Aufgenommen im MPI für Bioanorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr.

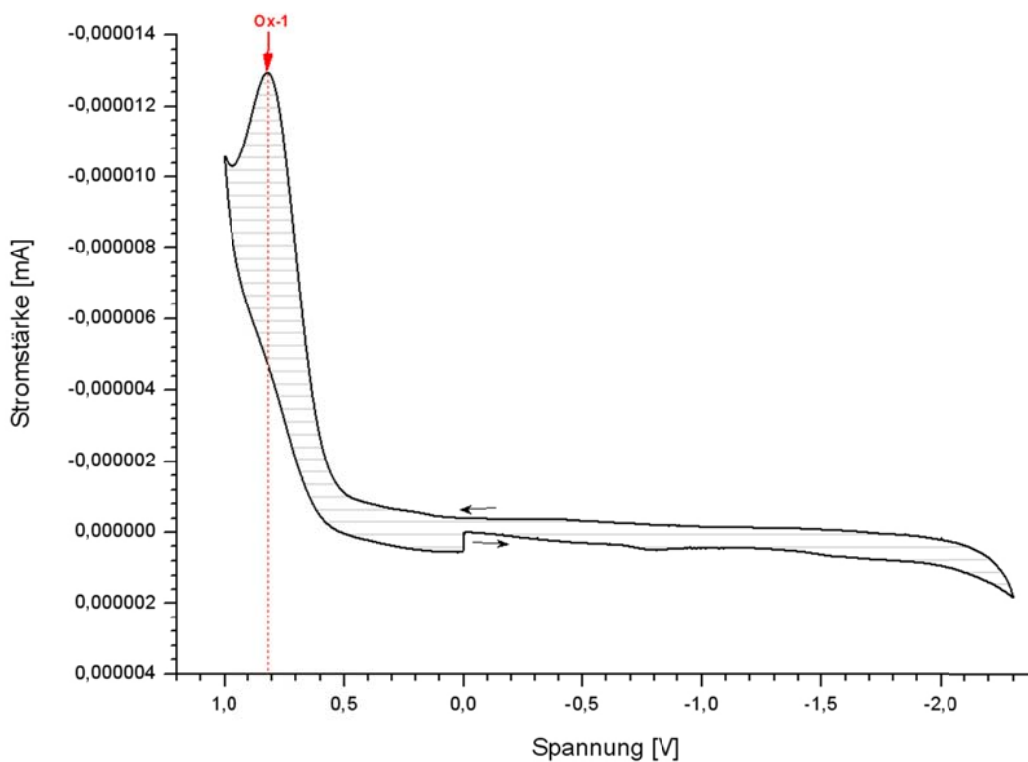
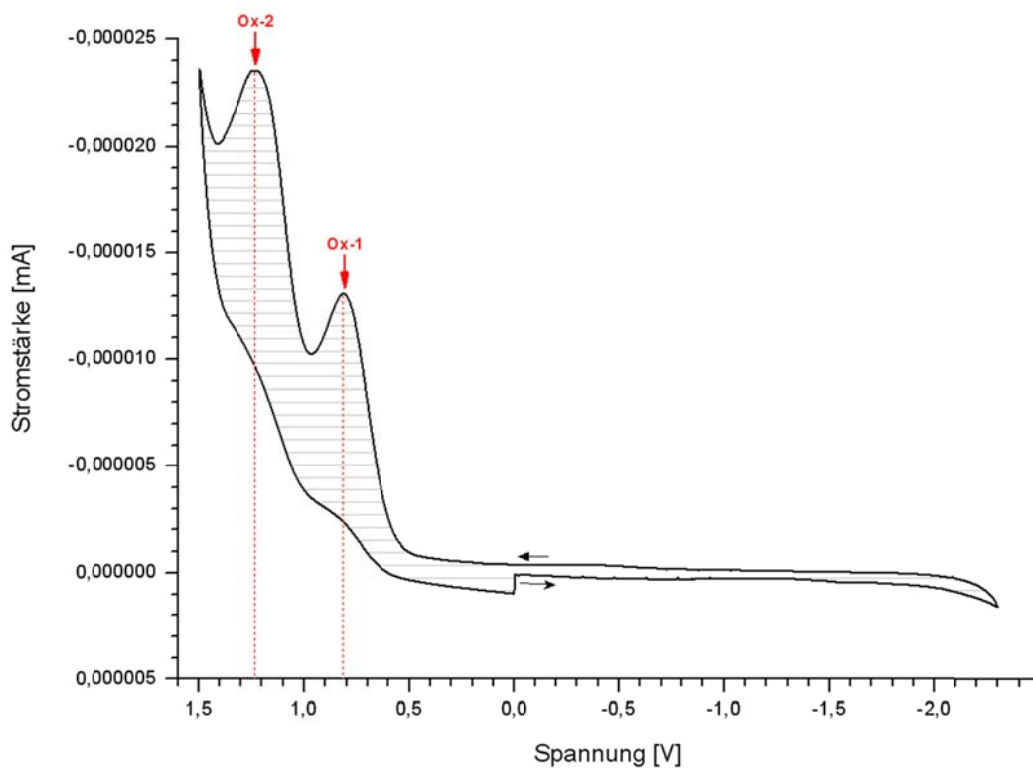


Mößbauer Magnetisches ^{57}Fe -Mößbauerspektrum bei $B=6.5$ [T] von Komplex **10** in Benzol ($\Delta Q=+1.78$ [mm/s], $\eta=0.5$).

Aufgenommen im MPI für Bioanorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr.

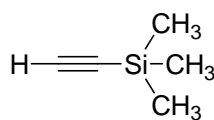
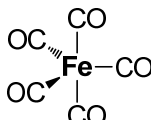
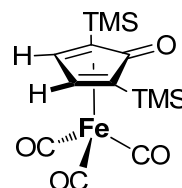
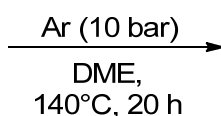


Cyclovoltammetrie Komplex **10** wurde cyclovoltammetrisch unter Ausschluss von Sauerstoff untersucht. Lösemittel: THF, Scanrate: 200 mV/s. Die Messungen wurden im *Max Planck-Institut für Bioanorganische Chemie in Mülheim an der Ruhr* in Kooperation mit *Dr. Eberhard Bothe* durchgeführt.

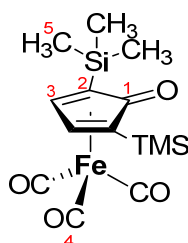


8.3.7 Synthese von [(2,3,4,5- η^4)-2,5-Bis(trimethylsilyl)-2,4-cyclopentadien-1-on]tricarbonylisen **7**

[III-VDH363]

**106****57****7****106 + 57****7, 15 %**

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 5.0 g (50.9 mmol; 2.0 eq) des Alkins **106** und 5.0 g (3.4 mL; 25.5 mmol; 1.0 eq) Eisenpentacarbonyl **57** in 10 mL 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Die Reaktionsmischung wurde in einen Autoklaven überführt und unter Argon (10 bar) für 20 Stunden auf 140 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und die nadelförmigen, gelben Kristalle abfiltriert. Das Filtrat wurde weitgehend eingeeengt und erneut filtriert. Die vereinigten Rückstände wurden aus *n*-Hexan umkristallisiert und über Kieselgel filtriert (*n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=1:1). Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck verblieb der Eisentricarbonylkomplex **7** in Form eines gelben Feststoffes.

**7**

Ausbeute 1.44 g (3.9 mmol, 15 %; Lit.^[46]: 69 %);

C₂₀H₁₂FeO₄; M = 364.32 g/mol.

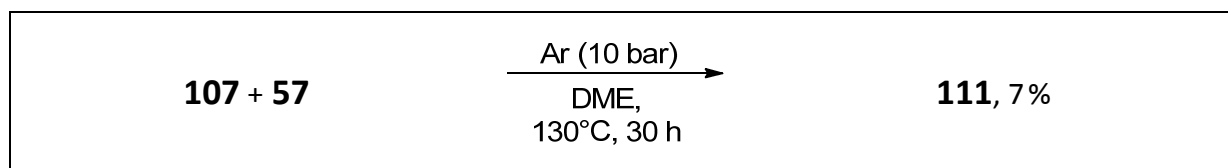
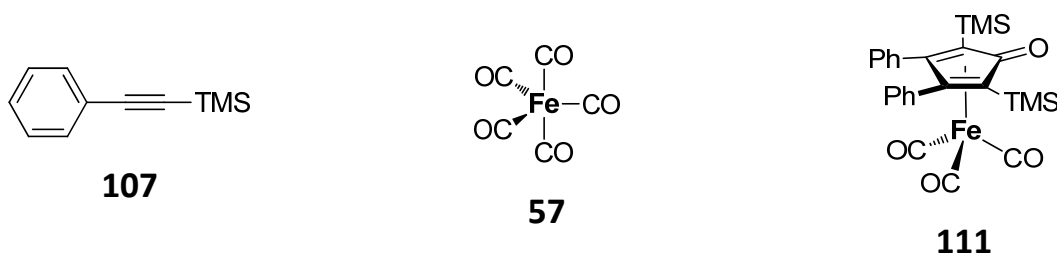
Smp 164 °C (Lit.: *nicht angegeben*).

¹H-NMR	(DPX-300, CDCl ₃) δ [ppm]: 5.28 (s, 2H, H-3), 0.01 (s, 18H, H-5).
¹³C-NMR-APT	(DPX-300, CDCl ₃) δ [ppm]: 208.5 (3C, C-4), 182.0 (C-1), 90.6 (2C, C-3), 76.5 (2C, C-2), -1.1 (6C, C-5).
IR	(ATR): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]: 2993 (w), 2905 (w), 2060 (m), 1991 (s), 1958 (m), 1599 (s), 1566 (w), 1391 (w), 1240 (m), 1215 (w), 1136 (w), 1096 (w), 876 (m), 835 (s), 820 (s), 766 (m), 729 (m), 714 (m), 696 (m), 848 (w), 613 (s).
ESI-MS	(pos.; MeOH) [m/z] = 365.0 (M+H) ⁺ ; 750.9 (2M+Na) ⁺ .

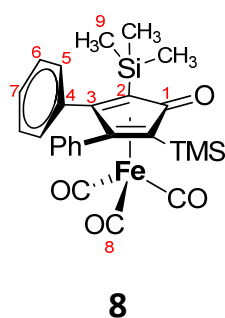
Die beobachteten Signale in den NMR-Spektren stimmen mit Literaturwerten überein.^[46]

8.3.8 Synthese von Tricarbonyl[(2,3,4,5- η^4)-3,4-diphenyl-2,5-bis(trimethylsilyl)-2,4-cyclopentadien-1-on]eisen **111**

[III-VDH380]



In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 5.0 g (28.7 mmol; 2.0 eq) des Diins **107** und 11.8 g (7.9 mL; 60.0 mmol; 2.1 eq) Eisenpentacarbonyl **57** in 10 mL 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Die Reaktionsmischung wurde in einen Autoklaven überführt und unter Argon (10 bar) für 30 Stunden auf 130 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und flüchtige Bestandteile bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt (*n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=8:2; R_f =0.2). Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck verblieb der Eisentricarbonylkomplex **111** in Form eines gelben Feststoffes.



Ausbeute 0.1 g (5.2 mmol, 7%; Lit.: *nicht vorhanden*);

0.2 C₂₆H₂₈FeO₄Si₂; M = 516.51 g/mol.

¹H-NMR (DPX-300; CDCl₃) δ [ppm]: 6.90-7.90 (m, 10H, H-5&6&7), 0.36 (s, 18H, H-9).

¹³C-NMR (DPX-300; CDCl₃) δ [ppm]: 132.0, 128.3, 128.2, 105.1, 94.1, 0.0 (6C, C-9).

Die zu C-1, C-2 und C-8 gehörenden Signale wurden nicht beobachtet.

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3061(w), 2959 (w), 2901 (w), 2058 (s), 2004 (s), 1985 (s), 1954 (m), 1626 (s), 1499 (w), 1443 (w), 1391 (m), 1323 (w), 1267 (m), 1246 (m), 939 (w), 833 (s), 816 (s), 768 (m), 767 (m), 696 (s), 629 (m), 613 (s).

HR-MS (ESI; pos.) $[m/z]$ von $(M+H)^+$ mit $M = \text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{FeNO}_4\text{PSi}_2$:
berechnet: 517.0954 u;
gefunden: 517.0955 u \pm 0.0015 u.

EA $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{FeO}_4\text{Si}_2$:
berechnet: C: 60.46 %, H: 5.46 %, N: 0.00 %;
gemessen: C: 60.13 %, H: 5.49 %, N: 0.00 %.

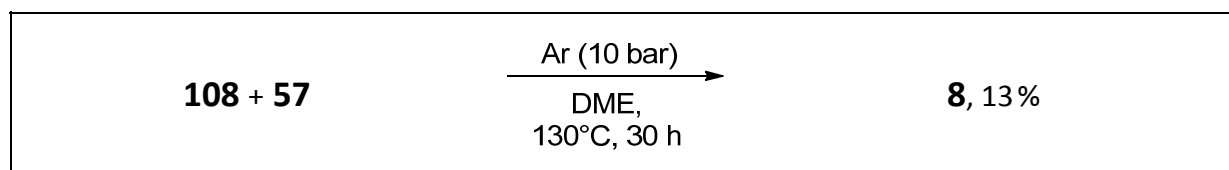
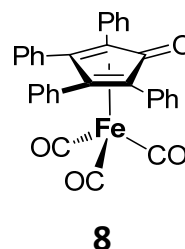
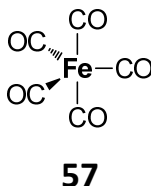
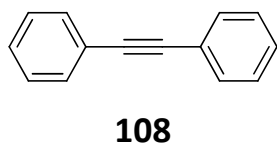
X-Ray	empirische Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{FeO}_4\text{Si}_2$
	Formelgewicht pro EZ	516.51 g/mol
	Temperatur	100(2) K
	Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-K $_{\alpha}$)
	Kristallsystem	monoklin
	Raumgruppe	P2 $_1$ /c
	Elementarzellengröße	a = 10.8584(7) Å; α = 90°; b = 19.0251(13) Å; β = 104.777(3)°; c = 13.5592(6) Å; γ = 90°
	Volumen	2708.4(3) Å 3
	Z	4
	berechnete Dichte	1.267 g/cm 3
	Absorptionskoeffizient	0.673 mm $^{-1}$
	F(000)	1080
	Kristallgröße	0.30 x 0.30 x 0.05 mm
	θ-Bereich für Datensammlung	1.89° bis 27.00°
	begrenzende Indizes	-13 \leq h \leq 10, -22 \leq k \leq 24, -17 \leq l \leq 12
	gesammelte Reflexe [unabhängig]	12163 / 5878 [R_{int} = 0.0522]
	beobachtete Reflexion [$I > 2\sigma(I)$]	3756
	Vollständigkeit bis $\theta = 27.00^\circ$	99.4 %
	Absorptionskorrektur	keine

Verfeinerungsmethode	<i>Full-matrix least-squares on F^2</i>
Daten / Begrenzungen / Parameter	5878 / 0 / 304
Goodness-of-fit on F^2 [a]	0.950
endgültige Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1^{[b]} = 0.0391$; $wR_2^{[c]} = 0.0397$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1^{[b]} = 0.0818$; $wR_2^{[c]} = 0.0773$
größte Differenz zw. Peak und Loch	0.300 und -0.326 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$

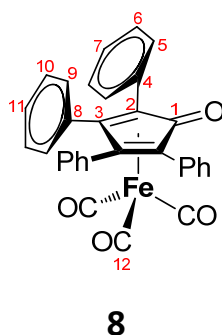
Atom	X $\cdot 10^4 \text{\AA}$	Y $\cdot 10^4 \text{\AA}$	Z $\cdot 10^4 \text{\AA}$	U_(eq) $\cdot 10^3 \text{\AA}^2$
Fe(1)	6512(1)	3634(1)	4264(1)	23(1)
Si(1)	9444(1)	2848(1)	4005(1)	27(1)
Si(2)	3896(1)	2655(1)	2671(1)	29(1)
O(1)	6775(1)	1998(1)	3314(1)	29(1)
O(2)	8292(2)	4618(1)	5572(1)	51(1)
O(3)	6677(2)	2502(1)	5786(1)	44(1)
O(4)	4270(2)	4294(1)	4718(1)	46(1)
C(1)	7756(2)	3157(1)	3474(1)	20(1)
C(2)	9849(2)	2311(1)	2984(2)	33(1)
C(3)	10565(2)	3598(1)	4410(2)	42(1)
C(4)	9505(2)	2257(2)	5112(2)	51(1)
C(5)	6698(2)	2640(1)	3226(1)	21(1)
C(6)	5519(2)	3072(1)	2936(1)	21(1)
C(7)	3835(2)	2094(1)	3777(2)	37(1)
C(8)	3722(2)	2074(1)	1541(2)	48(1)
C(9)	2612(2)	3332(2)	2434(2)	51(1)
C(10)	5894(2)	3763(1)	2688(1)	20(1)
C(11)	7260(2)	3809(1)	3007(1)	19(1)
C(12)	8028(2)	4378(1)	2694(1)	21(1)
C(13)	8713(2)	4190(1)	1996(2)	30(1)
C(14)	9439(2)	4681(1)	1645(2)	37(1)
C(15)	9482(2)	5362(1)	1985(2)	39(1)
C(16)	8805(2)	5563(1)	2663(2)	36(1)
C(17)	8078(2)	5070(1)	3016(2)	29(1)
C(18)	5056(2)	4297(1)	2054(2)	23(1)
C(19)	4531(2)	4134(1)	1031(2)	33(1)
C(20)	3735(2)	4611(2)	395(2)	46(1)
C(21)	3452(2)	5243(2)	771(2)	50(1)
C(22)	3964(2)	5412(1)	1783(2)	45(1)
C(23)	4768(2)	4941(1)	2416(2)	35(1)
C(24)	7602(2)	4241(1)	5059(2)	31(1)
C(25)	6619(2)	2943(1)	5205(2)	30(1)
C(26)	5146(2)	4050(1)	4527(2)	32(1)

8.3.9 Synthese von Tricarbonyl[(2,3,4,5- η^4)-2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on]eisen **8**

[III-VDH383]



In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 4.0 g (23 mmol; 1.0 eq) des Diins **108** und 9.1 g (6.0 mL; 46 mmol; 2.0 eq) Eisenpentacarbonyl **57** in 10 mL 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Die Reaktionsmischung wurde in einen Autoklaven überführt und unter Argon (10 bar) für 30 Stunden auf 130 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, über Celite filtriert und flüchtige Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der ölige Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgetrennt (*n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=8:2; R_f =0.23). Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck verblieb der Eisentricarbonylkomplex **8** in Form eines orangegelben Feststoffes.



Ausbeute 1.6 g (3.0 mmol, 13 %; Lit.^[74]: 12 %, *alternative Synthese*);

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{FeO}_4$; $M = 524.34$ g/mol.

Smp 59-62 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (DPX-300; CDCl_3) δ [ppm]: 7.55-7.64 (m, 4H, H-7&11), 7.22-7.32 (m, 8H, H-

	6&10), 7.14-7.22 (m, 8H, H-5&9).
¹³C-NMR	(AV-300; CDCl ₃) δ [ppm]: 208.6 (3C, C-12), 169.9 (C-1), 131.9, 130.9, 130.3, 130.0, 129.3, 128.8, 128.3, 128.11, 128.08, 127.9, 104.1 (2C, C-3), 82.5 (2C, C-2).
IR	(ATR) $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]: 3063 (w), 2065 (w), 2014 (w), 1968 (w), 1923 (w), 1838 (w), 1599 (w), 1572 (w), 1493 (m), 1443 (m), 1387 (w), 1312 (w), 1157 (w), 1071 (m), 1026 (w), 964 (w), 918 (w), 754 (s), 727 (w), 689 (s), 669 (m), 631 (w), 608 (w).
EA	C ₃₂ H ₂₀ FeO ₄ : berechnet: C: 73.30%, H: 3.84%, N: 0.00%; gemessen: C: 73.32%, H: 3.92%, N: 0.00%.

Die beobachteten Signale in den NMR-Spektren stimmen mit den vorhandenen Literaturwerten^[97] überein.

X-Ray	empirische Summenformel	C ₃₃ H ₂₂ Cl ₂ FeO ₄
	Formelgewicht pro EZ	609.26 g/mol
	Temperatur	100(2) K
	Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-K _α)
	Kristallsystem	monoklin
	Raumgruppe	P2 ₁ /c
	Elementarzellengröße	a = 10.2467(4) Å; α = 90°; b = 11.6716(7) Å; β = 102.066(3)°; c = 23.9735(10) Å; γ = 90°
	Volumen	2803.8(2) Å ³
	Z	4
	berechnete Dichte	1.443 g/cm ³
	Absorptionskoeffizient	0.766 mm ⁻¹
	F(000)	1248
	Kristallgröße	0.25 x 0.15 x 0.03 mm
	θ-Bereich für Datensammlung	1.74° bis 27.00°
	begrenzende Indizes	-9 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 13, -30 ≤ l ≤ 30
	gesammelte Reflexe [unabhängig]	13980 / 6082 [R _{int} = 0.0401]
	beobachtete Reflexion [I > 2σ(I)]	4142

Vollständigkeit bis $\theta = 27.00^\circ$	99.5 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	<i>Full-matrix least-squares on F^2</i>
Daten / Begrenzungen / Parameter	6082 / 0 / 361
Goodness-of-fit on F^2 [a]	1.058
endgültige Indizes [$l > 2\sigma(l)$]	$R_1^{[b]} = 0.0423$; $wR_2^{[c]} = 0.0846$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1^{[b]} = 0.0793$; $wR_2^{[c]} = 0.0945$
größte Differenz zw. Peak und Loch	0.511 und -0.427 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$

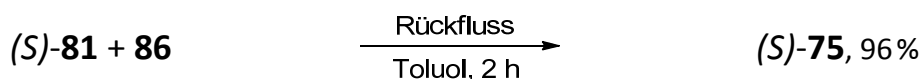
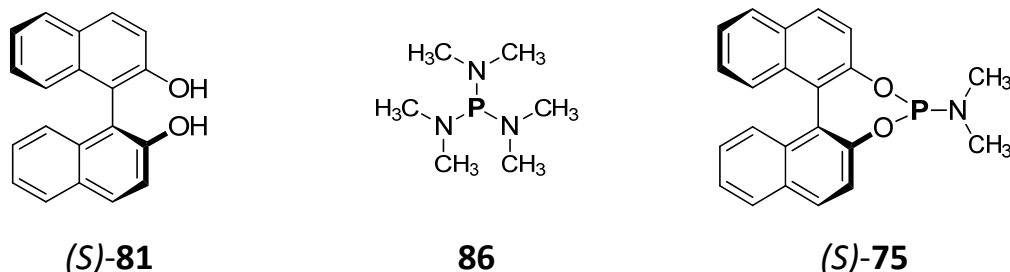
Atom	X $\cdot 10^4 \text{\AA}$	Y $\cdot 10^4 \text{\AA}$	Z $\cdot 10^4 \text{\AA}$	U _(eq) $\cdot 10^3 \text{\AA}^2$
Fe(1)	917(1)	1810(1)	3169(1)	20(1)
O(1)	2127(2)	-410(2)	2998(1)	37(1)
O(2)	-185(2)	2295(2)	1954(1)	46(1)
O(3)	-1432(2)	683(2)	3437(1)	45(1)
O(4)	868(2)	4649(2)	2838(1)	27(1)
C(1)	1665(2)	461(2)	3058(1)	25(1)
C(2)	203(2)	2083(2)	2426(1)	28(1)
C(3)	-506(2)	1108(2)	3332(1)	29(1)
C(4)	1272(2)	3844(2)	3156(1)	22(1)
C(5)	627(2)	3336(2)	3598(1)	20(1)
C(6)	1568(2)	2599(2)	3959(1)	19(1)
C(7)	2681(2)	2436(2)	3683(1)	19(1)
C(8)	2426(2)	3063(2)	3158(1)	19(1)
C(9)	3300(2)	3139(2)	2737(1)	22(1)
C(10)	3996(2)	2189(2)	2598(1)	29(1)
C(11)	4819(2)	2281(3)	2204(1)	32(1)
C(12)	4934(2)	3320(3)	1941(1)	31(1)
C(13)	4238(2)	4261(3)	2066(1)	29(1)
C(14)	3423(2)	4177(2)	2468(1)	25(1)
C(15)	3954(2)	1839(2)	3932(1)	20(1)
C(16)	5135(2)	2455(2)	3964(1)	25(1)
C(17)	6359(2)	1952(2)	4195(1)	30(1)
C(18)	6418(2)	837(2)	4389(1)	28(1)
C(19)	5247(2)	225(2)	4362(1)	25(1)
C(20)	4018(2)	728(2)	4139(1)	22(1)
C(21)	1538(2)	2245(2)	4554(1)	20(1)
C(22)	391(2)	1806(2)	4702(1)	27(1)
C(23)	376(3)	1566(2)	5270(1)	33(1)
C(24)	1492(3)	1762(2)	5694(1)	34(1)
C(25)	2632(3)	2195(2)	5550(1)	30(1)
C(26)	2659(2)	2440(2)	4987(1)	25(1)
C(27)	-618(2)	3842(2)	3712(1)	20(1)

C(28)	-1781(2)	3850(2)	3292(1)	23(1)
C(29)	-2919(2)	4422(2)	3371(1)	26(1)
C(30)	-2904(2)	4980(2)	3879(1)	29(1)
C(31)	-1764(2)	4976(2)	4303(1)	32(1)
C(32)	-626(2)	4411(2)	4220(1)	29(1)
Cl(1)	7064(1)	2698(1)	825(1)	58(1)
Cl(2)	6517(1)	271(1)	636(1)	64(1)
C(33)	7728(3)	1349(3)	774(2)	67(1)

8.4 Synthese chiraler Phosphoramidite

8.4.1 Synthese von (*S*_a)-*N,N*-Dimethyldinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphin-4-amin (*S*)-75

[III-VDH346]



2.00 g (7.0 mmol; 1.0 eq) (*S*)-BINOL **81** wurden mit 1.60 g (9.8 mmol; 1.4 eq) Tris(dimethylamino)phosphin **86** in 10 mL Toluol gelöst und für 2 Stunden refluxiert. Das Lösemittel wurde entfernt und der Rückstand mit Diethylether aufgeschlämmt, filtriert und der erhaltene farblose Feststoff (*S*)-**75** mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute (*S*)-**75**: 2.40 g (6.7 mmol; 96 %; Lit.^[98]: 68 %);

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{P}$; $M = 359.36 \text{ g/mol}$.

Smp 198-203 °C (Lit.^[98]: 208-210 °C).

¹H-NMR (DPX-300; CDCl_3) δ [ppm]: 7.0-8.1 (m, 12H, aryl-*H*), 2.53 (d, $^2J_{\text{H-P}} = 9.1 \text{ Hz}$, 6H, - CH_3).

¹³C-NMR (DPX-300; CDCl_3) δ [ppm]: 149.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 40.0 \text{ Hz}$), 132.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 16.8 \text{ Hz}$), 131.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 49 \text{ Hz}$), 130.1 (d, $J_{\text{C-P}} = 19.1 \text{ Hz}$), 128.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.1 \text{ Hz}$), 127.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 5.3 \text{ Hz}$), 126.1, 124.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 14.9 \text{ Hz}$), 123.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 86.1 \text{ Hz}$), 122.0 (d, $J_{\text{C-P}} = 1.8 \text{ Hz}$), 36.0 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 21.0 \text{ Hz}$, - CH_3).

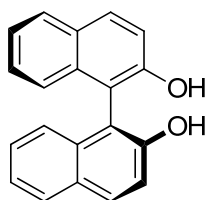
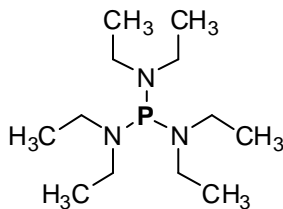
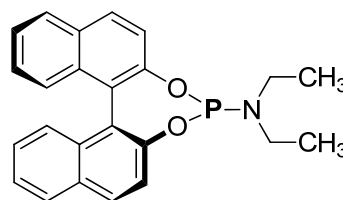
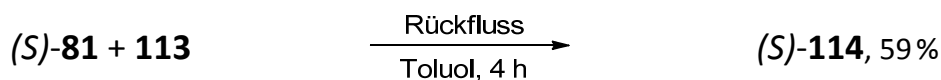
³¹P-NMR{¹H} (AV-300, CDCl_3) δ [ppm]: 149.2 (s).

GC-MS (HP-5, 30 m; 50 °C (5 min), 20 °C/min, 280 °C (10 min); Trägergas: Helium, 1.0 mL/min; Lösemittel: CH_2Cl_2): $\tau_R = 18.81 \text{ min}$: $[m/z] = 159 \text{ (M)}$, 313, 268, 239.

Die gemessenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen bis auf die Größe einzelner Kopplungskonstanten mit den vorhandenen Literaturdaten^[98] überein.

8.4.2 Synthese von *O,O'*-(*S_a*)-(1,1'-Dinaphthyl-2,2'-diyl)-*N,N*-diethylphosphoramidit (*S*)-114

[III-VDH347]

**(*S*)-81****113****(*S*)-114**

2.00 g (7.0 mmol; 1.0 eq) (*S*)-BINOL **81** wurden mit 2.29 g (9.3 mmol; 1.3 eq) Tris(diethylamino)phosphin **113** in 10 mL Toluol gelöst und für 4 Stunden refluxiert. Das Lösemittel wurde entfernt und der Rückstand mit Diethylether aufgeschlämmt, filtriert und der erhaltene farblose Feststoff (*S*)-**114** mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute 3.20 g (4.1 mmol, 59%; Lit.: *Synthese nicht nach dieser Methode publiziert*);
C₂₄H₂₂NO₂P; M = 387.41 g/mol.

Smp 185-188 °C (Lit.: *nicht angegeben*).

¹H-NMR (DPX-300; CDCl₃) δ [ppm]: 7.20-8.02 (m, 12H, aryl-*H*), 2.98 (m, 4H, N-CH₂-CH₃), 1.07 (t, ⁴*J*_{H-P} = 7.10 Hz, 6H, N-CH₂-CH₃).

¹³C-NMR{³¹P} (AV-600; CDCl₃) δ [ppm]: 150.3, 149.9, 132.9, 132.7, 131.4, 130.7, 130.2, 129.8, 128.4, 128.3, 127.1, 127.0, 126.04, 126.00, 124.7, 124.5, 124.1, 122.5, 122.2, 122.0, 38.3, 14.7.

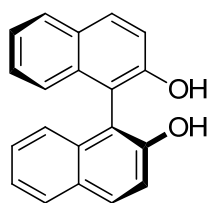
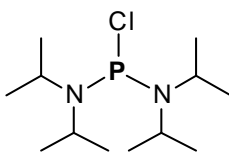
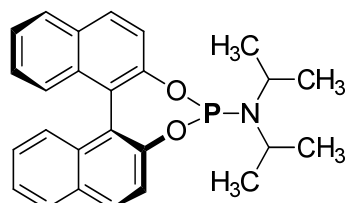
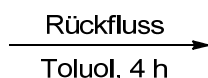
³¹P-NMR{¹H} (AV-300, Tol-*d*₈) δ [ppm]: 150.0 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3062 (w), 2963 (w), 2934 (w), 2880 (w), 1616 (w), 1589 (m), 1503 (m), 1460 (m), 1425 (w), 1400 (w), 1373 (w), 1360 (w), 1325 (m), 1288 (w), 1233 (s), 1202 (s), 1175 (m), 1153 (m), 1107 (w), 1071 (m), 1055 (w), 1020 (s), 982 (m), 937 (s), 918 (m), 970 (m), 851 (w), 820 (s), 795 (s), 780 (s), 754 (s), 698 (s), 683 (s), 669 (m), 656 (m), 633 (m), 621 (s).

Die gemessenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen bis auf die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten mit den vorhandenen Literaturdaten^[76] überein. ¹³C-NMR-spektroskopische Daten in der Literatur^[76] sind unplausibel.

8.4.3 Synthese von (*S*_a)-Binol-(*N,N*-diisopropyl)-phosphoramidit (*S*)-116

[III-VDH351]

*(S)*-**81****115***(S)*-**116***(S)*-**81** + **115***(S)*-**116**, 59 %

2.00 g (7.0 mmol; 1.0 eq) (*S*)-BINOL **81** wurden mit 2.24 g (8.4 mmol; 1.2 eq) Bis(diisopropylamino)chlorphosphin **115** in 10 mL Toluol gelöst und 4 Stunden refluxiert. Das Lösemittel wurde entfernt und der Rückstand mit Diethylether aufgeschlämmt, filtriert und der erhaltene farblose Feststoff (*S*)-**116** mit Diethylether gewaschen.

- Ausbeute** 1.50 g (3.6 mmol, 52 %; Lit.: *Synthese nicht nach dieser Methode publiziert*);
C₂₆H₂₆NO₂P; M = 415.46 g/mol.
- Smp** 180 °C (Sublimation).
- ¹H-NMR** (AV-600; CDCl₃) δ [ppm]: 7.10-8.00 (m, 12H, binaphthyl-*H*), 3.40 (m, 2H, -CH(CH₃)₂), 1.24 (d, ²J_{H-P} = 6.68 Hz, 6H, -CH₃), 1.20 (d, ²J_{H-P} = 6.68 Hz, 6H, -CH₃).
- ¹³C-NMR{³¹P}** (AV-600; CDCl₃) δ [ppm]: 150.4, 150.2, 132.8, 132.7, 131.3, 130.5, 130.2, 129.4, 128.3, 128.2, 127.14, 127.10, 125.9, 125.8, 124.6, 124.3, 124.0, 122.5, 122.4, 121.9, 47.5, 44.8, 24.5, 19.3.
- ³¹P-NMR{¹H}** (AV-300, Tol-*d*₈) δ [ppm]: 151.7 (s).
- IR** (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2967 (w), 2832 (w), 2758 (w), 2720 (w), 2488 (w), 1618 (w), 1587 (w), 1505 (w), 1464 (m), 1433 (w), 1398 (w), 1366 (w), 1329 (w), 1231 (m), 1204 (m), 1171 (m), 1153 (m), 1125 (m), 1105 (w), 1071 (m), 1028 (m), 976 (m), 945 (s), 866 (w), 921 (m), 920 (s), 797 (m), 779 (m), 750 (s), 698 (m), 681 (m), 619 (s).
- ESI-MS** (pos.; MeOH) [m/z] = 416 (M+H)⁺.
- HR-MS** (ESI; pos.) [m/z] von (M+H)⁺ mit M = C₂₆H₂₆NO₂P:

HR-MS (ESI; pos.) [m/z] von $(M+H)^+$ mit $M = C_{26}H_{26}NO_2P$:
 berechnet: 416.1774 u;
 gefunden: 416.178 u \pm 0.0015 u.

Die gemessenen spektroskopischen Daten stimmen mit den vorhandenen Literaturdaten^[75, 98] überein.

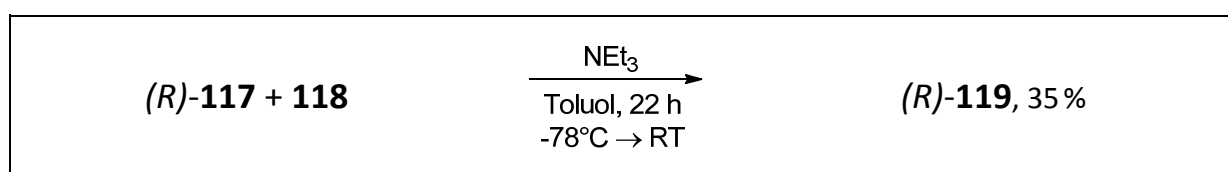
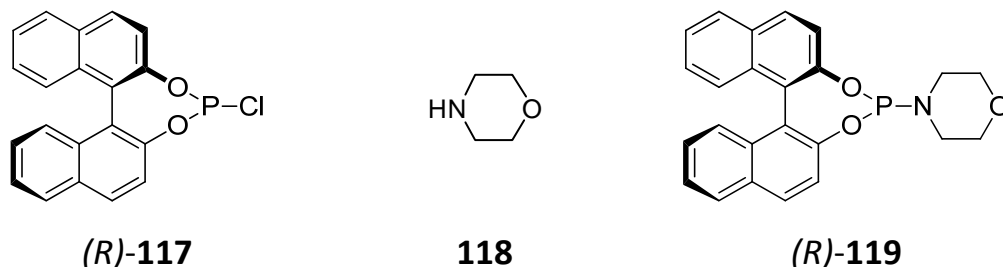
X-Ray	empirische Summenformel	$C_{26}H_{26}NO_2P$
	Formelgewicht pro EZ	415.45 g/mol
	Temperatur	100(2) K
	Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-K α)
	Kristallsystem	orthorhombisch
	Raumgruppe	$P2_12_12_1$
	Elementarzellengröße	a = 8.5918(3) Å; $\alpha = 90^\circ$; b = 19.0304(9) Å; $\beta = 90^\circ$; c = 13.2338(6) Å; $\gamma = 90^\circ$
	Volumen	2163.80(16) Å ³
	Z	4
	berechnete Dichte	1.275 g/cm ³
	Absorptionskoeffizient	0.150 mm ⁻¹
	F(000)	880
	Kristallgröße	0.15 x 0.07 x 0.05 mm
	θ-Bereich für Datensammlung	1.87° bis 27.00°
	begrenzende Indizes	$-10 \leq h \leq 10$, $-22 \leq k \leq 24$, $-13 \leq l \leq 16$
	gesammelte Reflexe [unabhängig]	11944 / 4709 [$R_{\text{int}} = 0.0638$]
	beobachtete Reflexion [$I > 2\sigma(I)$]	3456
	Vollständigkeit bis $\theta = 27.00^\circ$	99.9 %
	Absorptionskorrektur	keine
	Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
	Daten / Begrenzungen / Parameter	4709 / 0 / 275
	Goodness-of-fit on F^2 [a]	0.959
	endgültige Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1^{[b]} = 0.0458$; $wR_2^{[c]} = 0.0885$
	R-Indizes (alle Daten)	$R_1^{[b]} = 0.0744$; $wR_2^{[c]} = 0.0957$

größte Differenz zw. Peak und Loch 0.321 und -0.311 e·Å⁻³

Atom	X · 10 ⁴ Å	Y · 10 ⁴ Å	Z · 10 ⁴ Å	U _(eq) · 10 ³ Å ²
P(1)	5915(1)	-1100(1)	1255(1)	23(1)
O(1)	6112(2)	-564(1)	2240(1)	21(1)
O(2)	5572(2)	-498(1)	364(1)	24(1)
N(1)	7753(2)	-1354(1)	1173(2)	24(1)
C(1)	4776(3)	-173(1)	2463(2)	20(1)
C(2)	4409(3)	398(1)	1861(2)	20(1)
C(3)	5520(2)	653(1)	1083(2)	18(1)
C(4)	6071(3)	193(1)	361(2)	21(1)
C(5)	7054(3)	414(1)	-429(2)	23(1)
C(6)	7512(3)	1099(1)	-477(2)	24(1)
C(7)	7069(3)	1588(1)	275(2)	21(1)
C(8)	6063(3)	1366(1)	1071(2)	19(1)
C(9)	5694(3)	1859(1)	1836(2)	21(1)
C(10)	6264(3)	2530(1)	1809(2)	24(1)
C(11)	7248(3)	2747(1)	1017(2)	25(1)
C(12)	7630(3)	2288(1)	272(2)	24(1)
C(13)	2920(3)	722(1)	2015(2)	20(1)
C(14)	1981(3)	515(1)	2845(2)	21(1)
C(15)	2519(3)	-25(1)	3501(2)	23(1)
C(16)	3866(3)	-369(1)	3290(2)	22(1)
C(17)	491(3)	834(1)	2971(2)	25(1)
C(18)	-50(3)	1317(1)	2297(2)	28(1)
C(19)	870(3)	1513(1)	1464(2)	27(1)
C(20)	2328(3)	1226(1)	1332(2)	24(1)
C(21)	8030(3)	-2024(1)	630(2)	27(1)
C(22)	7578(3)	-1980(1)	-487(2)	34(1)
C(23)	7264(3)	-2646(1)	1142(2)	34(1)
C(24)	9144(3)	-941(1)	1487(2)	32(1)
C(25)	10089(3)	-1350(1)	2263(2)	36(1)
C(26)	10166(3)	-719(1)	601(2)	41(1)

8.4.4 Synthese von *(R_a)-(1,1'-Dinaphthyl-2,2'-diyl)-N-(1-morpholinyl)-phosphoramidit (R)-119*

[III-VDH353]



600 mg (1.7 mmol; 1.0 eq) *(R_a)-(1,1'-Binaphthyl-2,2'-dioxy)-chlorophosphin* **117** (zur Verfügung gestellt von *Ong Mei Ching*, Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. A. Berkessel, Universität zu Köln*)^[OMC] wurden in 20 mL Toluol gelöst und auf -78 °C gekühlt. Unter Rühren wurden zunächst 170 mg (0.24 mL; 1.7 mmol; 1.0 eq) Triethylamin und dann 150 mg (1.7 eq; 1.0 eq) Morpholin **118** zugegeben und die Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 22 Stunden wurde das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt *(R)-119* über Dichlormethan:Methanol (v/v)=97.5:2.5 an Kieselgel säulenchromatographisch aufgetrennt. Das Produkt *(R)-119* wurde in Form eines hellgrünen Feststoffes erhalten.

Ausbeute 0.24 g (0.6 mmol, 35 %; Lit.^[76]: 61 %);

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{P}$; $M = 401.39 \text{ g/mol}$.

Smp 114-160 °C (Lit.^[76]: *nicht angegeben*).

¹H-NMR (DPX-300; CDCl_3) δ [ppm]: 7.10-8.20 (m, aryl-*H*, 12H), 3.49-3.66 (m, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, 4H), 2.91-3.16 (m, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, 4H).

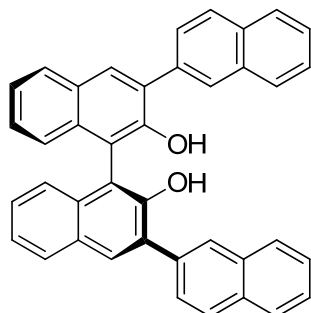
¹³C-NMR (DPX-300; CDCl_3) δ [ppm]: 121.5-131.5 (*div. nicht aufgelöste Signale*, 20C, Aryl-C), 67.8 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 5.1 \text{ Hz}$, 2C, N-($\text{CH}_2\text{-CH}_2$)-O), 44.6 (d, $^2J_{\text{C-P}} = 18.2 \text{ Hz}$, 2C, N-($\text{CH}_2\text{-CH}_2$)-O).

³¹P-NMR{¹H} (AV-300, CDCl_3) δ [ppm]: 144.6 (s).

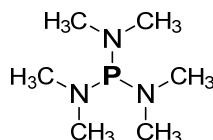
Die gemessenen ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den vorhandenen Literaturdaten^[76] überein. Die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten in der angegebenen Literaturstelle sind unplausibel.

8.4.5 Synthese von (11bS_a)-N,N-Dimethyl-2,6-bis(2-naphthalinyl)dinaphtho[2.1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphin-4-amin (S)-120

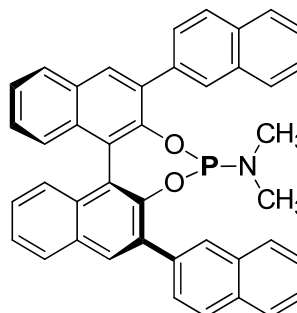
[durchgeführt von Herrn Dr. Nicolas Leconte]



(S)-120

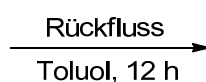


86



(S)-121

(S)-120 + 86



(S)-121, quant.

Zu einer Lösung aus 1.24 g (2.3 mmol; 1.0 eq) (S)-3,3'-Bis(2-naphthyl)-1,1'-binaphthol **120** in 65 mL Toluol wurden tropfenweise 550 µL (3.0 mmol; 1.3 eq) Tris(dimethylamino)phosphin **86** zugegeben. Die resultierende Mischung wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann 12 Stunden refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt (S)-**121** säulenchromatographisch über *n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=9:1 an basischem Alumina aufgereinigt. Das Phosphoramidit (S)-**121** wurde in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

Ausbeute 1.40 g (2.3 mmol, 100%; Lit.: *nicht vorhanden*);

C₄₂H₃₀NO₂P; M = 611.67 g/mol.

Smp 172-174 °C.

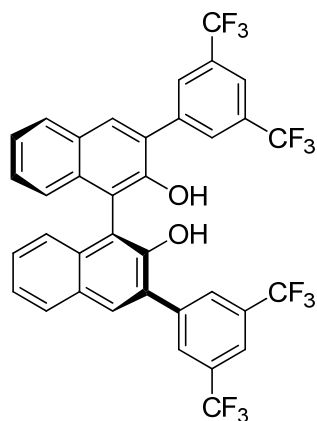
¹H-NMR (DRX-500; CDCl₃) δ [ppm]: 8.24 (s, 1H), 8.15 (s, 2H), 8.11 (s, 1H), 8.00 (dd, *J* = 7.0 Hz, *J'* = 7.0 Hz, 2H), 7.84-7.93 (m, 8H), 7.45-7.49 (m, 8H), 7.34 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.31 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 1.85 (d, *J* = 9.5 Hz, 6H).

¹³C-NMR{³¹P} (DRX-500; CDCl₃) δ [ppm]: 147.6, 147.5, 136.0, 135.9, 135.1, 134.4, 133.5, 133.4, 132.74, 132.65, 132.6, 131.3, 131.1, 130.3, 129.0, 128.8, 128.6, 128.5,

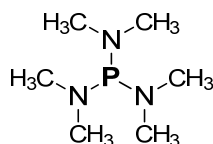
	128.43, 128.36, 127.8, 127.5, 127.1, 126.9, 126.3, 126.2, 126.1, 125.3, 125.1, 124.7, 34.7.
^{31}P-NMR{^1H}	(DRX-500; CDCl_3) δ [ppm]: 147.8 (s).
IR	(ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2972, 2924, 2901, 2361, 1506, 1408, 1375, 1275, 1186, 1172, 1121, 972, 891, 808, 785, 748, 687.
MS (IS)	(pos.; MeOH) $[m/z] = 612.0$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.
EA	$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{P}$: berechnet: C: 82.47 %, H: 4.94 %, N: 2.29 %; gemessen: C: 82.35 %, H: 5.03 %, N: 2.24 %.

8.4.6 Synthese von (11bS_a)-2,6-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-*N,N*-dimethyldinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphin-4-amin (*S*)-**123**

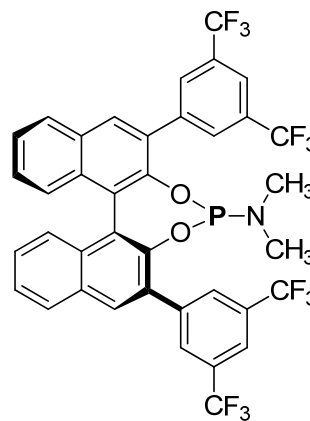
[durchgeführt von Herr Dr. Nicolas Leconte]



(*S*)-**122**

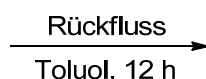


86



(*S*)-**123**

(*S*)-**122** + **86**



(*S*)-**123**, 96 %

Zu einer Lösung aus 0.50 g (0.70 mmol; 1.0 eq) des Binaphthols (*S*)-**122** in 20 mL Toluol wurden tropfenweise 170 μ L (0.93 mmol; 1.3 eq) Tris(dimethylamino)phosphin **86** zugegeben. Die resultierende Mischung wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und dann 12 Stunden refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über *n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=9:1 an basischem Alumina aufgereinigt. Das Phosphoramidit (*S*)-**123** wurde in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute 0.53 g (0.68 mmol, 96%; Lit.: *nicht vorhanden*);

$C_{38}H_{22}F_{12}NO_2P$; $M = 783.54$ g/mol.

Smp 117-119 °C.

1H -NMR (DRX-500; $CDCl_3$) δ [ppm]: 8.24 (s, 2H), 8.19 (s, 2H), 8.08 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H), 8.01 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.90 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.52 (dd, $J = 7.0$ Hz, $J' = 7.0$ Hz, 2H), 7.34-7.43 (m, 4H), 2.01 (d, $J = 9.0$ Hz, 6H).

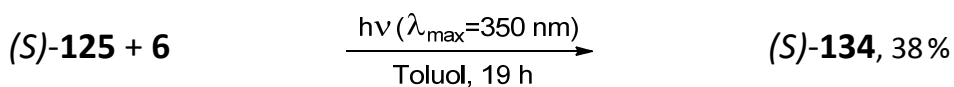
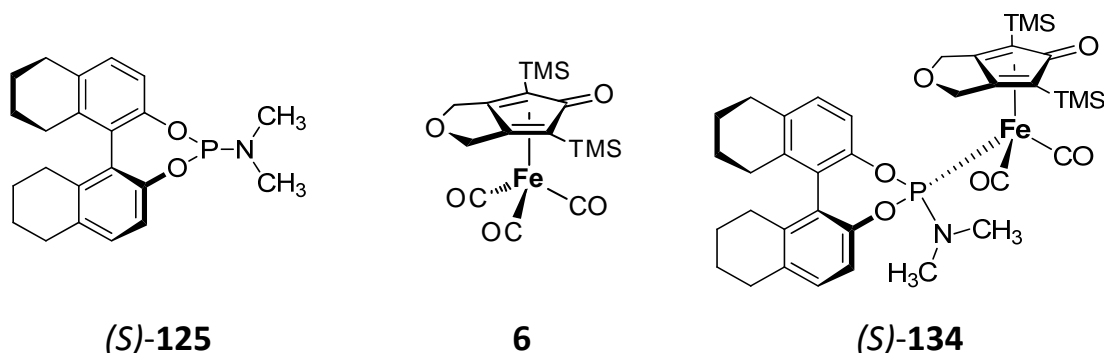
^{13}C -NMR{ ^{31}P } (DRX-500; $CDCl_3$) δ [ppm]: 146.6, 146.5, 140.3, 139.9, 133.1, 133.0, 131.8,

	131.7, 131.5, 131.3, 131.18 (q, $J_{\text{C-F}}=33.6$ Hz), 131.15, 130.8, 130.6, 130.3, 130.1, 128.9, 128.8, 127.3, 127.0, 126.8, 126.0, 125.8, 125.3, 124.5, 123.5 (q, $J_{\text{C-F}}=271.9$ Hz), 121.4, 121.1, 34.9.
$^{31}\text{P-NMR}\{^1\text{H}\}$	(DRX-500; CDCl_3) δ [ppm]: 148.3 (m).
IR	(ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2926, 2357, 1499, 1375, 1275, 1172, 1082, 974, 891, 883, 750, 683.
MS (IS)	(pos.; MeOH) $[m/z] = 784.0$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.
EA	$\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{P}$: berechnet: C: 58.25 %, H: 2.83 %, N: 1.79 %; gemessen: C: 58.36 %, H: 2.85 %, N: 1.79 %.

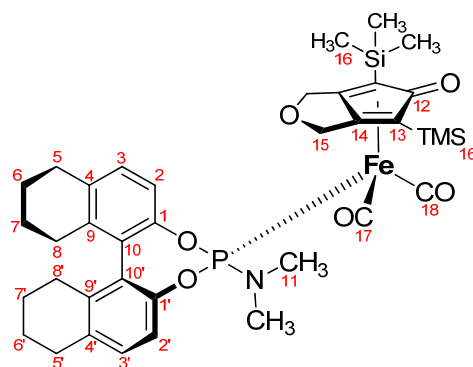
8.5 Synthese chiraler Eisendicarbonylkomplexe

8.5.1 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1*H*-cyclopenta[*c*]furan-5(3*H*)-on]dicarbonyl[(11*bS*_a)-8,9,10,11,12,13,14,15-octahydro-*N,N*-dimethyldinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-amin]eisen (*S*)-**134**

[III-VDH335]



200 mg (0.5 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkomplexes **6** und 361 mg (1.0 mmol; 2.0 eq) des Phosphoramidits (*S*)-**125** (zur Verfügung gestellt von *Rosalba Bellini*, Arbeitsgruppe von *Prof. J. N. H. Reek*, *University of Groningen*, Niederlande) wurden in der Glovebox in 5 mL Toluol gelöst. Das Reaktionsgefäß wurde aus der Glovebox ausgeschleust und die Reaktionsmischung unter Rühren für 20 Stunden mit UV-Licht ($\lambda_{\text{max}}=350 \text{ nm}$) bestrahlt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch über *n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=8:2 an Kieselgel aufgereinigt. Der Phosphoramiditeisenkomplex (*S*)-**134** wurde in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

**(S)-134**

Ausbeute 0.14 g (0.19 mmol, 38%; Lit.: *nicht vorhanden*);

$C_{37}H_{48}FeNO_6PSi_2$; $M = 745.77$ g/mol.

1H -NMR (AV-600; $CDCl_3$) δ [ppm]: 6.95-7.19 (m, 4H, H-2&3&2'&3'), 4.10-5.00 (m, 4H, H-15), 2.80-2.86 (m, 4H, H-5/6/7/8/5'/6'/7'/8'), 2.55-2.65 (m, 2H, H-5/6/7/8/5'/6'/7'/8'), 2.45-2.55 (d, $^3J_{H-P} = 9.7$ Hz, 6H, H11), 1.75-1.80 (m, 6H, H-5/6/7/8/5'/6'/7'/8'), 1.51-1.59 (m, 2H, H-5/6/7/8/5'/6'/7'/8'), 0.18 (s, 9H, H-16/16'), 0.09 (s, 9H, H-16/16').

^{13}C -DEPT (AV-600; $CDCl_3$) δ [ppm]: 130.1, 129.7, 129.6, 129.3, 128.7, 127.5, 66.2, 60.4, 37.5, 22.0-30.0 (*vielen überlagerte breite Signale*), 21.1, 14.2, -0.1, -1.1.

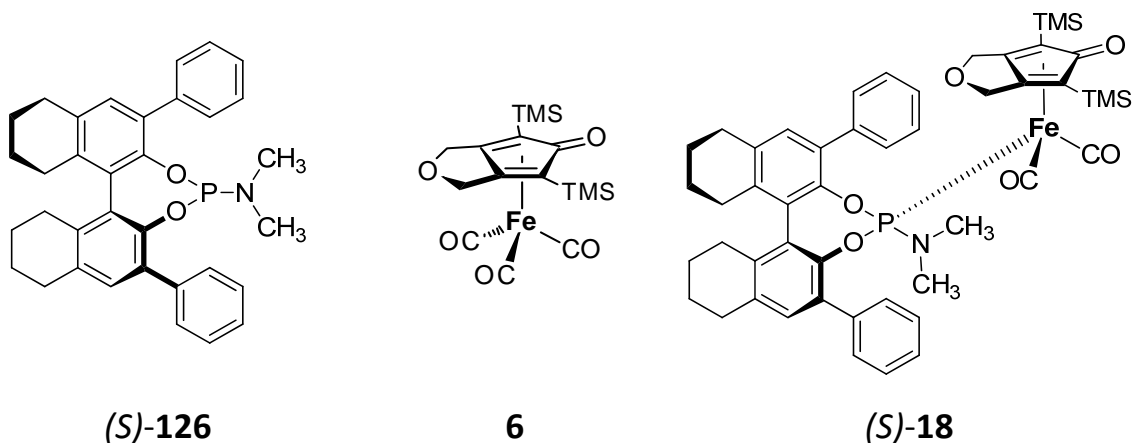
Die zu C-17 und C-18 gehörenden Signale wurden nicht beobachtet.

^{31}P -NMR{ 1H } (AV-300; Tol- d_8) δ [ppm]: 188.5 (s).

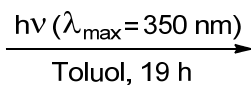
[freier Ligand **125** in Tol- d_8 : $\delta = 142.5$ ppm (s)].

8.5.2 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1*H*-cyclopenta[*c*]furan-5(3*H*)-on]dicarbonyl[(11bS_a)-8,9,10,11,12,13,14,15-octahydro-*N,N*-dimethyl-2,6-diphenyldinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-amin]eisen (*S*)-18****

[III-VDH330]

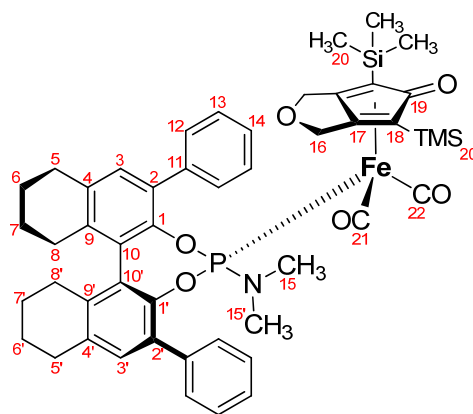


(*S*)-126 + 6



(*S*)-18, 16 %

196 mg (0.5 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkomplexes **6** und 500 mg (1.0 mmol; 2.0 eq) des Phosphoramidits (*S*)-**126** (zur Verfügung gestellt von *Rosalba Bellini*, Arbeitsgruppe von *Prof. J. N. H. Reek*, *University of Groningen*, Niederlande) wurden in der Glovebox in 20 mL Toluol gelöst. Das Reaktionsgefäß wurde aus der Glovebox ausgeschleust und die Reaktionsmischung unter Rühren für 19 Stunden mit UV-Licht ($\lambda_{\text{max}}=350 \text{ nm}$) bestrahlt. Nach Entfernen des Lösemittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch über *n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=8:2 an Kieselgel aufgereinigt. Der Phosphoramiditeisenkomplex (*S*)-**18** wurde in Form eines hellgelben Feststoffes erhalten.

**(S)-18**

Ausbeute	0.07 g (0.08 mmol, 16%; Lit.: <i>nicht vorhanden</i>); $C_{49}H_{56}FeNO_6PSi_2$; $M = 897.96$ g/mol.	
Smp	215 °C (Zers.).	
1H-NMR	(DPX-300; CD_2Cl_2) δ [ppm]: 7.69-7.75 (m, 2H, H-3/3'), 7.11-7.47 (m, 10H, H-12/13/14), 5.31 (m, 4H, H-16), 2.55 (d, $^3J_{H-P} = 10.1$ Hz, 6H, H-15), 1.19-2.90 & 4.00-4.60 (<i>diverse nicht aufgelöste Signale</i> , 16H, H-5&6&7&8&5' & 6'&7'&8'), -0.31 (s, 9H, H-20/20'), 0.00 (s, 9H, H-20/20').	
^{13}C-NMR	(DPX-300; CD_2Cl_2) δ [ppm]: 207.8 (C-21/22), 197.8 (C-21/22), 132.2, 130.9, 130.2, 129.7, 128.1, 128.0, 127.4, 127.0, 113.2, 38.4, 38.3, 29.2, 29.1, 27.9, 27.6, 22.9, 22.9, 22.70, 22.65, -1.2 (C-20/20'), -1.5 (C-20/20').	
^{31}P-NMR{1H}	(AV-300; CD_2Cl_2) δ [ppm]: 186.6 (s).	
IR	(ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2934 (w), 2897 (w), 2018 (s), 1962 (s), 1609 (s), 1478 (w), 1449 (w), 1412 (m), 1292 (w), 1244 (m), 1229 (m), 1194 (w), 1175 (w), 1155 (w), 1063 (w), 1028 (m), 1007 (w), 980 (m), 945 (m), 924 (w), 882 (w), 839 (s), 801 (m), 764 (m), 743 (m), 698 (s), 664 (w), 621 (m).	
ESI-MS	(pos.; MeOH) $[m/z] = 920$ ($M+Na$) $^+$.	
HR-MS	(ESI; pos.) $[m/z]$ von ($M+Na$) $^+$ mit $M = C_{49}H_{56}FeNO_6PSi_2$: berechnet: 920.2631 u; gefunden: 920.263 u \pm 0.0015 u.	
X-Ray	empirische Summefrml	$C_{49}H_{55}FeNO_6PSi_2$
	Formelgewicht pro EZ	896.94 g/mol
	Temperatur	100(2) K

Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-K α)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Elementarzellengröße	a = 11.0280(5) Å; α = 90°; b = 18.6651(10) Å; β = 90°; c = 21.897(2) Å; γ = 90°
Volumen	4507.2(5) Å ³
Z	4
berechnete Dichte	1.322 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.473 mm ⁻¹
F(000)	1892
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.07 mm
θ-Bereich für Datensammlung	2.07° bis 27.00°
begrenzende Indizes	-14 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 23, -27 ≤ l ≤ 27
gesammelte Reflexe [unabhängig]	19806 / 9720 [R _{int} = 0.0635]
beobachtete Reflexion [I > 2σ(I)]	6277
Vollständigkeit bis θ = 27.00°	99.9 %
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Begrenzungen / Prmeer	9720 / 0 / 549
Goodness-of-fit on F² [a]	0.932
endgültige Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ ^[b] = 0.0494; wR ₂ ^[c] = 0.0833
R-Indizes (alle Daten)	R ₁ ^[b] = 0.0989; wR ₂ ^[c] = 0.0939
größte Differenz zw. Peak und Loch	0.488 und -0.404 e·Å ⁻³

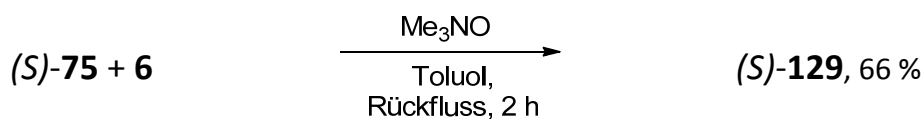
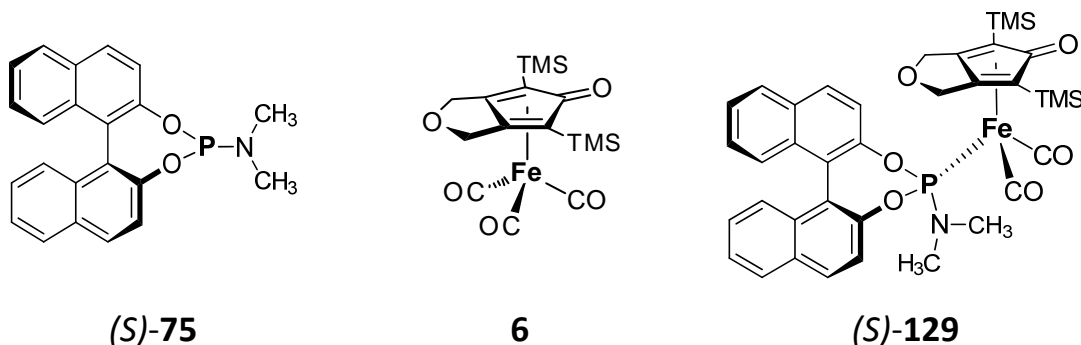
Atom	X · 10⁴ Å	Y · 10⁴ Å	Z · 10⁴ Å	U_(eq) · 10³ Å²
Fe(1)	-80(1)	3986(1)	1823(1)	21(1)
P(1)	574(1)	3248(1)	2528(1)	20(1)
Si(1)	3040(1)	4734(1)	1606(1)	30(1)
Si(2)	-2002(1)	4845(1)	700(1)	34(1)
O(1)	2029(2)	3356(1)	2624(1)	20(1)
O(2)	85(2)	3356(1)	3226(1)	19(1)
O(3)	583(2)	5571(1)	1139(1)	28(1)
O(4)	698(3)	2609(1)	709(1)	42(1)

O(5)	-115(2)	5305(1)	2546(1)	33(1)
O(6)	-2528(2)	3441(2)	2013(1)	40(1)
N(1)	267(2)	2386(1)	2498(1)	23(1)
C(1)	2638(3)	3092(2)	3146(2)	20(1)
C(2)	2424(3)	3420(2)	3707(2)	19(1)
C(3)	1584(3)	4050(2)	3760(2)	18(1)
C(4)	385(3)	3965(2)	3565(2)	18(1)
C(5)	-530(3)	4450(2)	3708(2)	20(1)
C(6)	-190(3)	5068(2)	4010(2)	21(1)
C(7)	1017(3)	5217(2)	4156(2)	22(1)
C(8)	1913(3)	4704(2)	4027(2)	20(1)
C(9)	3241(3)	4898(2)	4125(2)	25(1)
C(10)	3427(3)	5481(2)	4586(2)	28(1)
C(11)	2640(3)	6116(2)	4425(2)	33(1)
C(12)	1305(3)	5913(2)	4466(2)	27(1)
C(13)	-1826(3)	4324(2)	3524(2)	24(1)
C(14)	-2375(3)	3669(2)	3634(2)	26(1)
C(15)	-3596(3)	3569(2)	3500(2)	34(1)
C(16)	-4263(3)	4120(2)	3247(2)	37(1)
C(17)	-3740(3)	4764(2)	3137(2)	35(1)
C(18)	-2526(3)	4879(2)	3278(2)	31(1)
C(19)	2977(3)	3119(2)	4240(2)	21(1)
C(20)	3774(3)	2541(2)	4175(2)	23(1)
C(21)	4025(3)	2284(2)	3593(2)	23(1)
C(22)	3471(3)	2535(2)	3068(2)	20(1)
C(23)	3860(3)	2247(2)	2459(2)	24(1)
C(24)	3098(3)	1879(2)	2072(2)	27(1)
C(25)	3506(4)	1631(2)	1514(2)	35(1)
C(26)	4693(4)	1740(2)	1348(2)	40(1)
C(27)	5467(4)	2093(2)	1729(2)	47(1)
C(28)	5053(4)	2331(2)	2285(2)	38(1)
C(29)	4387(3)	2198(2)	4714(2)	28(1)
C(30)	4299(3)	2627(2)	5295(2)	33(1)
C(31)	2966(3)	2871(2)	5368(2)	33(1)
C(32)	2654(3)	3391(2)	4866(2)	28(1)
C(33)	-367(3)	2056(2)	1985(2)	36(1)
C(34)	340(3)	1918(2)	3037(2)	30(1)
C(35)	1510(3)	4408(2)	1348(2)	22(1)
C(36)	3575(3)	5399(2)	1037(2)	38(1)
C(37)	2932(3)	5182(2)	2363(2)	42(1)
C(38)	4123(3)	3971(2)	1620(2)	46(1)
C(39)	541(3)	4915(2)	1133(2)	22(1)
C(40)	-521(3)	4462(2)	954(2)	26(1)
C(41)	-3001(4)	4091(2)	464(2)	49(1)
C(42)	-2683(3)	5382(2)	1324(2)	42(1)
C(43)	-1699(4)	5440(2)	37(2)	51(1)

C(44)	-55(3)	3751(2)	899(2)	24(1)
C(45)	1151(3)	3722(2)	1132(2)	25(1)
C(46)	1665(4)	3007(2)	971(2)	35(1)
C(47)	-332(4)	3068(2)	575(2)	37(1)
C(48)	-121(3)	4766(2)	2294(2)	23(1)
C(49)	-1553(3)	3655(2)	1953(2)	26(1)

8.5.3 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1*H*-cyclopenta[*c*]furan-5(3*H*)-on]dicarbonyl[(11b*S*_a)-*N,N*-dimethyldinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphepin- κ *P*-4-amin]eisen (*S*)-129

[durchgeführt von Herrn Dr. Nicolas Leconte: NIC-579, NIC-623]



150 mg (0.37 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkomplexes **6**, 147 mg (0.41 mmol; 1.1 eq) des Phosphoramidits (*S*)-**75** und 28 mg (0.37 mmol; 1.0 eq) Trimethylamin-*N*-oxid **101** wurden in 24 mL Toluol gelöst und für 3.5 Stunden refluxiert. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über *n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=8:2 an Kieselgel aufgereinigt. Die Verbindung (*S*)-**129** wurde in Form eines gelben Feststoffes erhalten. Das (*R*)-Enantiomer (*R*)-**129** wurde analog ausgehend von (*R*)-**75** synthetisiert.

Ausbeute (*S*)-**129**: 181 mg (0.25 mmol, 66%; Lit.: *nicht vorhanden*);

(*R*)-**129**: 1.77 g (2.40 mmol, 94%; Lit.: *nicht vorhanden*);

C₃₇H₄₀FeNO₆PSi₂; M = 737.71 g/mol.

Smp Ab 215 °C (Zers.).

¹H-NMR (DRX-500; CDCl₃) δ [ppm]: 8.03 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 7.98 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 7.93 (dd, *J*=8.0 Hz, *J'*=2.5 Hz, 2H), 7.82 (d, *J*=9.0 Hz, 1H), 7.43-7.48 (m, 2H), 7.26-7.28 (m, 3H), 7.21-7.23 (m, 2H), 5.10 (d, *J*=12.0 Hz, 1H), 4.77-4.85 (m, 3H), 2.47 (d, *J*=10.5 Hz, 6H), 0.26 (s, 9H), -0.35 (s, 9H).

¹³C-NMR{¹³P} (DRX-500; CDCl₃) δ [ppm]: 213.1, 213.0, 182.0, 148.9, 148.1, 133.1, 133.0,

131.7, 131.5, 131.1, 131.0, 128.6, 128.4, 127.1, 126.9, 126.8, 126.5, 125.8, 125.4, 123.6, 122.7, 121.9, 120.4, 112.7, 108.5, 71.5, 68.7, 68.1, 62.3, 37.4, -0.6, -1.1.

^{31}P -NMR{ ^1H } (DRX-500; CDCl_3) δ [ppm]: 194.6 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2015, 1958, 1603, 1503, 1460, 1410, 1323, 1245, 1225, 1070, 1026, 976, 947, 840, 750, 713, 693.

ESI-MS (pos.; MeOH) $[m/z] = 738 (\text{M}+\text{H})^+$.

HR-MS $[m/z]$ von $(\text{M}+\text{H})^+$ mit $\text{M} = \text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{FeNO}_6\text{PSi}_2$:

von (*S*)-**129**

berechnet: 738.1559 u;

gefunden: 738.157 u.

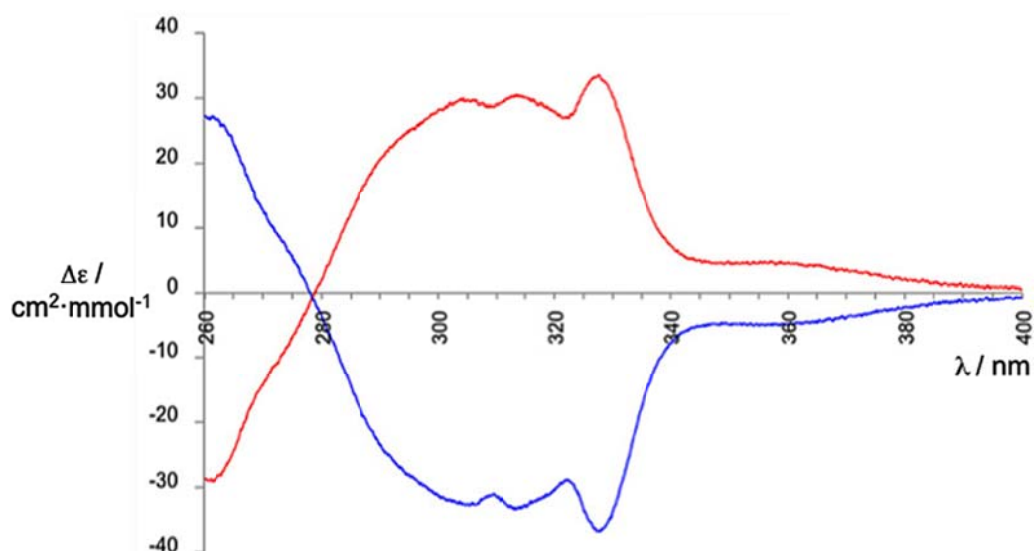
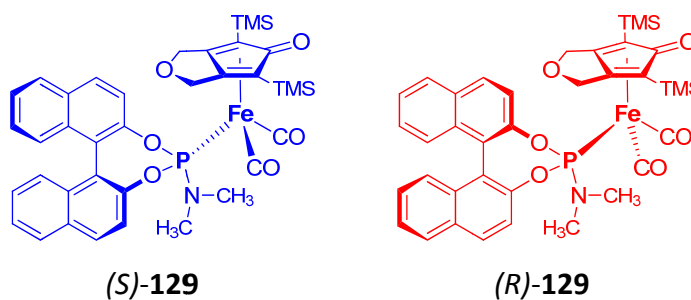
EA $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{FeNO}_6\text{PSi}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$:

von (*R*)-**129**

berechnet: C: 57.73%, H: 5.30%, N: 1.80%;

gemessen: C: 57.49%, H: 5.38%, N: 1.76%.

CD^[NIC]



Circulardichroismus-Spektren von (*S*)-**129** (blau) und von (*R*)-**129** (rot) bei 20 °C in 1,2-Dichlor-ethan ($c = 40 \mu\text{M}$). Es wurden ein Jasco® J-810 Spektropolarimeter und eine Quarz-zelle verwendet. Die Scanrate betrug 10 nm/min.

X-Ray von	empirische Summenformel	$C_{75}H_{82}Cl_2Fe_2N_2O_{12}P_2Si_4$
(S)-129^[NIC]	Formelgewicht pro EZ	1560.33 g/mol
	Temperatur	100(2) K
	Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-K α)
	Kristallsystem	monoklin
	Raumgruppe	P2 ₁
	Elementarzellengröße	a = 11.5135(5) Å; $\alpha = 90^\circ$; b = 17.9812(6) Å; $\beta = 96.914(2)^\circ$; c = 18.6548(7) Å; $\gamma = 90^\circ$
	Volumen	9834.0(3) Å ³
	Z	2
	berechnete Dichte	1.352 g/cm ³
	Absorptionskoeffizient	0.612 mm ⁻¹
	F(000)	1628
	Kristallgröße	0.25 x 0.20 x 0.07 mm
	θ-Bereich für Datensammlung	1.10° bis 27.00°
	Begrenzende Indizes	-14 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 22, -23 ≤ l ≤ 10
	gesammelte Reflexe [unabhängig]	17983 / 14828 [R _{int} = 0.0280]
	beobachtete Reflexion [$I > 2\sigma(I)$]	11326
	Vollständigkeit bis $\theta = 27.00^\circ$	99.8 %
	Absorptionskorrektur	keine
	Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
	Daten / Begrenzungen / Parameter	14828 / 1 / 908
	Goodness-of-fit on F^2 [a]	0.908
	endgültige Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ ^[b] = 0.0399; wR ₂ ^[c] = 0.0745
	R-Indizes (alle Daten)	R ₁ ^[b] = 0.0621; wR ₂ ^[c] = 0.0874
	größte Differenz zw. Peak und Loch	0.483 und -0.457 e·Å ⁻³

Atom	X · 10 ⁴ Å	Y · 10 ⁴ Å	Z · 10 ⁴ Å	U _(eq) · 10 ³ Å ²
Fe(1)	6239(1)	7801(1)	1357(1)	17(1)
P(1)	5179(1)	8009(1)	2227(1)	17(1)
Si(1)	5559(1)	9742(1)	712(1)	24(1)
Si(2)	8177(1)	7029(1)	183(1)	25(1)

O(1)	3822(2)	7719(1)	2133(1)	20(1)
O(2)	4992(2)	8902(1)	2301(1)	17(1)
O(3)	6477(2)	8447(1)	-307(1)	24(1)
O(4)	8675(2)	8514(1)	2559(1)	27(1)
O(5)	6807(2)	6294(2)	1855(2)	35(1)
O(6)	4362(2)	7379(1)	226(1)	29(1)
N(1)	5548(2)	7635(2)	3030(2)	21(1)
C(1)	2899(3)	8137(2)	1778(2)	19(1)
C(2)	2570(3)	8801(2)	2058(2)	16(1)
C(3)	3160(3)	9078(2)	2760(2)	14(1)
C(4)	4354(3)	9134(2)	2859(2)	16(1)
C(5)	4990(3)	9409(2)	3486(2)	23(1)
C(6)	4415(3)	9589(2)	4067(2)	24(1)
C(7)	3195(3)	9490(2)	4022(2)	22(1)
C(8)	2539(3)	9247(2)	3361(2)	20(1)
C(9)	1316(3)	9147(2)	3350(2)	22(1)
C(10)	779(3)	9277(2)	3958(2)	28(1)
C(11)	1426(4)	9508(2)	4599(2)	34(1)
C(12)	2597(4)	9620(2)	4630(2)	31(1)
C(13)	1672(3)	9221(2)	1640(2)	20(1)
C(14)	1071(3)	8912(2)	996(2)	26(1)
C(15)	1401(3)	8198(2)	776(2)	28(1)
C(16)	2299(3)	7823(2)	1149(2)	26(1)
C(17)	169(3)	9335(3)	595(2)	36(1)
C(18)	-101(4)	10022(3)	799(2)	40(1)
C(19)	510(3)	10345(2)	1428(2)	34(1)
C(20)	1365(3)	9953(2)	1831(2)	26(1)
C(21)	6778(3)	7584(2)	3322(2)	28(1)
C(22)	4750(3)	7532(2)	3588(2)	30(1)
C(23)	6519(3)	8904(2)	931(2)	19(1)
C(24)	4063(3)	9419(2)	373(2)	32(1)
C(25)	5558(4)	10372(2)	1497(2)	38(1)
C(26)	6222(4)	10256(2)	-9(2)	36(1)
C(27)	6852(3)	8413(2)	346(2)	20(1)
C(28)	7632(3)	7823(2)	698(2)	20(1)
C(29)	8871(3)	7418(2)	-585(2)	32(1)
C(30)	9241(4)	6468(2)	797(2)	44(1)
C(31)	6938(4)	6447(2)	-211(3)	42(1)
C(32)	7992(3)	8091(2)	1408(2)	19(1)
C(33)	7331(3)	8728(2)	1548(2)	20(1)
C(34)	7869(3)	9072(2)	2242(2)	25(1)
C(35)	8943(3)	7987(2)	2017(2)	24(1)
C(36)	6561(3)	6895(2)	1676(2)	22(1)
C(37)	5065(3)	7546(2)	683(2)	22(1)
Fe(2)	1585(1)	5596(1)	4365(1)	17(1)
P(2)	445(1)	4827(1)	3717(1)	17(1)

Si(3)	3808(1)	5133(1)	3105(1)	21(1)
Si(4)	2982(1)	6960(1)	5629(1)	23(1)
O(7)	985(2)	4625(1)	2971(1)	19(1)
O(8)	265(2)	4001(1)	4046(1)	18(1)
O(9)	4513(2)	5778(1)	4749(1)	22(1)
O(10)	559(2)	7064(2)	3152(1)	34(1)
O(11)	2607(3)	4489(2)	5409(2)	45(1)
O(12)	-296(3)	6091(2)	5170(2)	56(1)
N(2)	-951(2)	5025(2)	3540(2)	20(1)
C(38)	314(3)	4153(2)	2475(2)	18(1)
C(39)	277(3)	3408(2)	2624(2)	17(1)
C(40)	1021(3)	3094(2)	3267(2)	17(1)
C(41)	971(3)	3382(2)	3946(2)	18(1)
C(42)	1548(3)	3053(2)	4572(2)	20(1)
C(43)	2226(3)	2440(2)	4517(2)	23(1)
C(44)	2399(3)	2145(2)	3831(2)	19(1)
C(45)	1809(3)	2484(2)	3201(2)	19(1)
C(46)	2055(3)	2222(2)	2517(2)	23(1)
C(47)	2814(3)	1650(2)	2463(2)	27(1)
C(48)	3363(3)	1294(2)	3084(2)	29(1)
C(49)	3149(3)	1536(2)	3759(2)	28(1)
C(50)	-519(3)	2961(2)	2152(2)	20(1)
C(51)	-1164(3)	3290(2)	1533(2)	23(1)
C(52)	-1008(3)	4057(2)	1389(2)	25(1)
C(53)	-298(3)	4484(2)	1865(2)	23(1)
C(54)	-1964(3)	2848(2)	1078(2)	25(1)
C(55)	-2143(3)	2122(2)	1228(2)	30(1)
C(56)	-1541(3)	1793(2)	1854(2)	29(1)
C(57)	-742(3)	2195(2)	2299(2)	21(1)
C(58)	-1894(3)	4477(2)	3328(2)	26(1)
C(59)	-1361(4)	5788(2)	3433(3)	49(1)
C(60)	2997(3)	5731(2)	3707(2)	18(1)
C(61)	5273(3)	5577(2)	3124(2)	30(1)
C(62)	3960(3)	4175(2)	3459(2)	33(1)
C(63)	3093(4)	5177(2)	2149(2)	37(1)
C(64)	3568(3)	5990(2)	4428(2)	17(1)
C(65)	2709(3)	6507(2)	4723(2)	19(1)
C(66)	3284(4)	6230(2)	6335(2)	32(1)
C(67)	4237(4)	7606(2)	5592(2)	34(1)
C(68)	1674(3)	7505(2)	5798(2)	34(1)
C(69)	1891(3)	6693(2)	4111(2)	19(1)
C(70)	2054(3)	6241(2)	3520(2)	19(1)
C(71)	1311(3)	6540(2)	2858(2)	27(1)
C(72)	1033(3)	7289(2)	3872(2)	31(1)
C(73)	2202(3)	4912(2)	4986(2)	26(1)
C(74)	435(4)	5874(2)	4859(3)	34(1)

Cl(1)	5856(1)	4169(1)	1646(1)	62(1)
Cl(2)	5743(1)	2741(1)	2360(1)	93(1)
C(1A)	5152(4)	3296(3)	1633(3)	55(1)

X-Ray von	empirische Summenformel	$C_{75}H_{82}Cl_2Fe_2N_2O_{12}P_2Si_4$
(R)-129^[SRE]	Formelgewicht pro EZ	1560.33 g/mol
	Temperatur	298(2) K
	Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-K α)
	Kristallsystem	monoklin
	Raumgruppe	P2 ₁
	Elementarzellengröße	a = 11.7538(7) Å; $\alpha = 90^\circ$; b = 18.1677(9) Å; $\beta = 97.249(3)^\circ$; c = 18.6433(11) Å; $\gamma = 90^\circ$
	Volumen	3949.3(4) Å ³
	Z	2
	berechnete Dichte	1.312 g/cm ³
	Absorptionskoeffizient	0.594 mm ⁻¹
	F(000)	1628
	Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.05 mm
	θ-Bereich für Datensammlung	1.57° bis 27.00°
	begrenzende Indizes	$-10 \leq h \leq 15$, $-22 \leq k \leq 21$, $-23 \leq l \leq 19$
	gesammelte Reflexe [unabhängig]	17143 / 14106 [$R_{\text{int}} = 0.0309$]
	beobachtete Reflexion [$I > 2\sigma(I)$]	6564
	Vollständigkeit bis $\theta = 27.00^\circ$	97.9 %
	Absorptionskorrektur	keine
	Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
	Daten / Begrenzungen / Parameter	14106 / 1 / 903
	Goodness-of-fit on F^2 ^[a]	0.846
	endgültige Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1^{[b]} = 0.0518$; $wR_2^{[c]} = 0.0799$
	R-Indizes (alle Daten)	$R_1^{[b]} = 0.1506$; $wR_2^{[c]} = 0.0971$
	größte Differenz zw. Peak und Loch	0.512 und -0.396 e·Å ⁻³

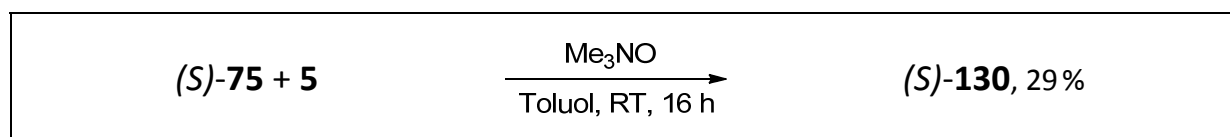
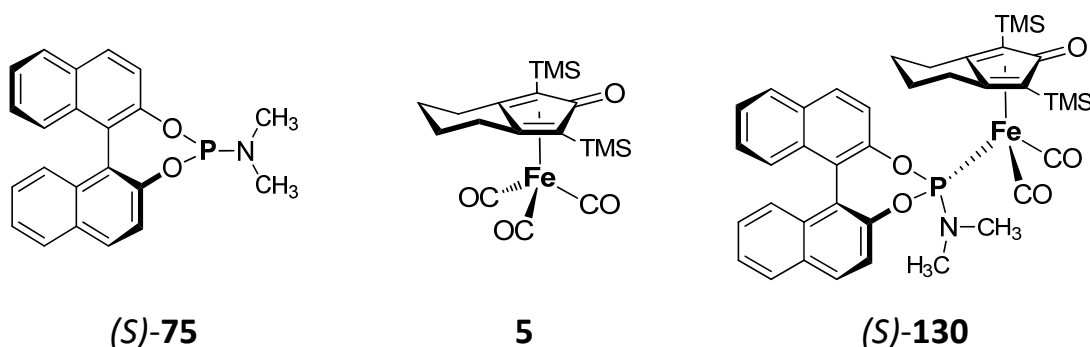
Atom	X · 10 ⁴ Å	Y · 10 ⁴ Å	Z · 10 ⁴ Å	U _(eq) · 10 ³ Å ²
Fe(1)	8416(1)	5362(1)	629(1)	44(1)
P(1)	9552(1)	6118(1)	1284(1)	43(1)
Si(1)	6196(2)	5862(1)	1835(1)	59(1)
Si(2)	7067(2)	3992(1)	-623(1)	64(1)
O(1)	9743(3)	6938(2)	960(2)	47(1)
O(2)	9028(3)	6322(2)	2025(2)	48(1)
O(3)	5538(3)	5168(2)	213(2)	57(1)
O(4)	9348(4)	3917(3)	1887(3)	91(2)
O(5)	10245(5)	4880(3)	-181(4)	134(3)
O(6)	7429(4)	6446(2)	-422(2)	100(2)
N(1)	10914(4)	5915(3)	1467(2)	55(1)
C(1)	9046(4)	7548(3)	1045(3)	39(1)
C(2)	8993(4)	7839(3)	1719(3)	40(1)
C(3)	9717(4)	7522(3)	2369(3)	43(2)
C(4)	9678(5)	6793(3)	2525(3)	45(2)
C(5)	10260(5)	6463(3)	3141(3)	63(2)
C(6)	10946(6)	6897(4)	3604(3)	68(2)
C(7)	11098(5)	7645(4)	3472(3)	57(2)
C(8)	10490(5)	7969(3)	2850(3)	48(2)
C(9)	10711(5)	8722(3)	2698(3)	60(2)
C(10)	11484(5)	9123(3)	3158(4)	67(2)
C(11)	12060(5)	8802(5)	3787(4)	75(2)
C(12)	11879(5)	8095(5)	3935(3)	70(2)
C(13)	8240(5)	8443(3)	1783(3)	46(2)
C(14)	7666(5)	8771(3)	1147(4)	54(2)
C(15)	7838(5)	8482(3)	479(4)	61(2)
C(16)	8491(5)	7868(3)	414(3)	56(2)
C(17)	6936(6)	9388(3)	1221(4)	80(2)
C(18)	6732(6)	9624(4)	1877(4)	78(2)
C(19)	7247(6)	9291(4)	2500(4)	73(2)
C(20)	7976(5)	8710(3)	2455(3)	57(2)
C(21)	11284(5)	5157(3)	1581(4)	106(3)
C(22)	11842(5)	6456(3)	1662(3)	68(2)
C(23)	7004(4)	5247(3)	1265(3)	41(1)
C(24)	6877(6)	5841(4)	2800(3)	105(3)
C(25)	6058(6)	6791(3)	1431(4)	95(2)
C(26)	4760(5)	5437(4)	1820(4)	91(2)
C(27)	6462(5)	4966(3)	551(3)	45(2)
C(28)	7295(5)	4453(3)	267(3)	50(2)
C(29)	5824(6)	3369(3)	-606(3)	95(2)
C(30)	6792(6)	4686(3)	-1350(3)	94(3)
C(31)	8348(6)	3442(4)	-767(4)	96(2)
C(32)	8091(5)	4281(3)	895(3)	48(2)
C(33)	7916(5)	4732(3)	1472(3)	46(2)
C(34)	8626(5)	4454(3)	2158(4)	71(2)

C(35)	8924(6)	3682(3)	1167(4)	81(2)
C(36)	9523(6)	5082(4)	138(4)	75(2)
C(37)	7826(5)	6036(3)	17(3)	62(2)
Fe(2)	3789(1)	3161(1)	3616(1)	43(1)
P(2)	4846(1)	2941(1)	2759(1)	46(1)
Si(3)	1868(2)	3943(1)	4772(1)	62(1)
Si(4)	4418(2)	1245(1)	4293(1)	66(1)
O(7)	5029(3)	2054(2)	2683(2)	43(1)
O(8)	6169(3)	3229(2)	2859(2)	48(1)
O(9)	3531(3)	2550(2)	5294(2)	67(1)
O(10)	1389(4)	2434(3)	2422(2)	72(1)
O(11)	3248(5)	4632(2)	3084(3)	97(2)
O(12)	5640(4)	3599(2)	4740(2)	80(2)
N(2)	4487(4)	3298(2)	1952(2)	55(1)
C(38)	5672(5)	1833(3)	2140(3)	43(2)
C(39)	6824(5)	1883(3)	2245(3)	42(2)
C(40)	7415(5)	2167(3)	2944(3)	42(1)
C(41)	7073(5)	2830(3)	3210(3)	50(2)
C(42)	7689(5)	3137(4)	3838(3)	66(2)
C(43)	8582(6)	2763(5)	4199(4)	78(2)
C(44)	8906(5)	2074(4)	3987(3)	60(2)
C(45)	8313(5)	1757(3)	3360(3)	50(2)
C(46)	8604(5)	1035(3)	3172(3)	58(2)
C(47)	9451(6)	650(4)	3566(4)	87(2)
C(48)	10058(7)	978(5)	4180(5)	98(3)
C(49)	9810(6)	1655(5)	4392(4)	94(3)
C(50)	7437(5)	1716(3)	1635(3)	51(2)
C(51)	6805(6)	1456(3)	974(3)	53(2)
C(52)	5630(6)	1362(3)	939(3)	60(2)
C(53)	5046(5)	1537(3)	1488(3)	56(2)
C(54)	7428(8)	1323(4)	392(3)	73(2)
C(55)	8555(8)	1433(4)	424(4)	83(2)
C(56)	9173(6)	1685(3)	1059(4)	72(2)
C(57)	8626(6)	1825(3)	1658(4)	57(2)
C(58)	5282(6)	3427(3)	1420(3)	78(2)
C(59)	3280(5)	3351(4)	1647(3)	79(2)
C(60)	2406(4)	3159(3)	4267(3)	44(2)
C(61)	1181(5)	3563(3)	5536(3)	73(2)
C(62)	3071(6)	4535(4)	5155(4)	101(3)
C(63)	812(7)	4485(4)	4154(4)	119(3)
C(64)	3177(5)	2574(3)	4644(4)	52(2)
C(65)	3503(5)	2080(3)	4055(3)	46(2)
C(66)	3754(6)	763(4)	5012(4)	103(3)
C(67)	5893(5)	1539(4)	4634(3)	85(2)
C(68)	4386(7)	611(3)	3498(4)	105(3)
C(69)	2701(5)	2239(3)	3423(3)	52(2)

C(70)	2070(5)	2881(3)	3559(3)	45(2)
C(71)	1132(5)	2969(4)	2943(3)	64(2)
C(72)	2167(6)	1891(4)	2738(3)	72(2)
C(73)	3472(5)	4050(4)	3279(3)	57(2)
C(74)	4947(5)	3410(3)	4285(3)	52(2)
Cl(1)	5927(2)	1940(2)	6812(2)	267(3)
Cl(2)	5452(4)	3400(3)	7156(3)	370(4)
C(75)	5102(8)	2709(5)	6653(5)	157(4)

8.5.4 Synthese von Dicarbonyl[(*S*_a)-*N,N*-dimethyldinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphepin- κ *P*-4-amin]-[(1,3,3a,7a)- η^4 -4,5,6,7-tetrahydro-1,3-bis(trimethylsilyl)-2*H*-inden-2-on]eisen (*S*)-**130**

[III-VDH348a]



100 mg (0.25 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkomplexes **5** und 172 mg (0.50 mmol; 2.0 eq) des Phosphoramidits (*S*)-**75** wurden in der Glovebox in 4 mL Toluol gelöst und für 32 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (kein Umsatz). Es wurden 36 mg (0.50 mmol; 2.0 eq) Trimethylamin-*N*-oxid **101** zugegeben und weitere zwei Stunden gerührt (vollständiger Umsatz von Komplex **5**). Daraufhin wurde das Lösemittel abgezogen und das Rohprodukt über *n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=8:2 an Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt. Der Phosphoramiditeisenkomplex (*S*)-**130** wurde in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute 52 mg (0.07 mmol, 29%; Lit.: *nicht vorhanden*);

$\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{FeNO}_5\text{PSi}_2$; $M = 749.76 \text{ g/mol}$.

Smp Ab 125 °C (Zers.).

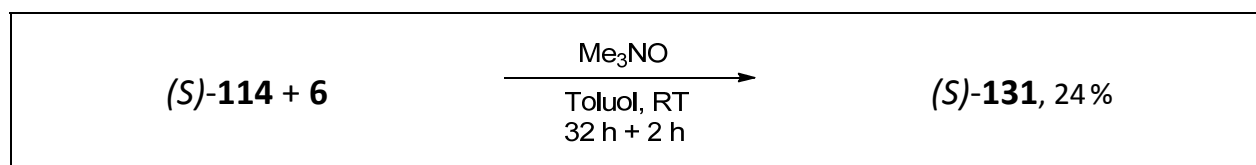
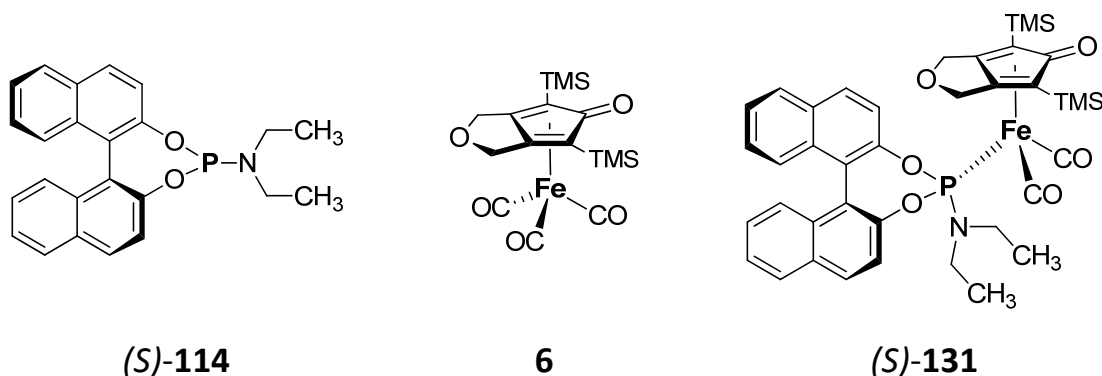
$^1\text{H-NMR}$ (AV-300; CDCl_3) δ [ppm]: 7.20-8.10 (m, 12H, binaphthyl-*H*) 2.30-2.80 (br. m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2.59 (d, $^3J_{\text{H-P}} = 10.3 \text{ Hz}$, 6H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.20-1.80 (br. m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 0.02 (s, 9H, Si- CH_3), 0.26 (s, 9H, Si- CH_3').

$^{13}\text{C-NMR}\{^{31}\text{P}\}$ (AV-600; CDCl_3) δ [ppm]: 214.2, 213.8, 179.9, 147.4, 148.3, 133.1, 132.9, 131.5, 131.3, 130.8, 130.6, 128.4, 128.2, 126.9, 126.9, 126.6, 126.4, 125.5,

	125.3, 123.4, 122.4, 122.1, 120.6, 38.1, 31.0, 24.9, 24.4, 22.4, 22.0, 0.1, -0.2.
$^{31}\text{P-NMR}\{^1\text{H}\}$	(AV-300; CDCl_3) δ [ppm]: 193.7 (s).
IR	(ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2943 (w), 2002 (m), 1944 (s), 1591 (m), 1508 (w), 1464 (w), 1433 (w), 1398 (w), 1370 (w), 1325 (w), 1287 (w), 1242 (m), 1227 (m), 1204 (w), 1175 (w), 1072 (w), 978 (m), 947 (m), 841 (m), 822 (s), 770 (m), 748 (m), 712 (m), 683 (m), 650 (m), 619 (m).
ESI-MS	(pos.; MeOH) $[m/z] = 750 (\text{M}+\text{H})^+$.

8.5.5 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1*H*-cyclopenta[*c*]furan-5(3*H*)-on]dicarbonyl[(11b*S*_a)-*N,N*-diethyldinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphepin- κ *P*-4-amin]eisen (*S*)-**131**

[III-VDH348d]



100 mg (0.25 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkomplexes **6** und 191 mg (0.50 mmol; 2.0 eq) des Phosphoramidits (*S*)-**114** wurden in der Glovebox in 4 mL Toluol gelöst und für 32 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (kein Umsatz). Dann wurden 36 mg (0.50 mmol; 2.0 eq) Trimethylamin-*N*-oxid **101** zugegeben und weitere zwei Stunden gerührt (vollständiger Umsatz von Komplex **6**). Anschließend wurde das Lösemittel abgezogen und das Rohprodukt über *n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=8:2 an Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt. Der Phosphoramiditeisenkomplex (*S*)-**131** wurde in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute 45 mg (0.06 mmol, 24%; Lit.: *nicht vorhanden*);

$\text{C}_{39}\text{H}_{44}\text{FeNO}_6\text{PSi}_2$; $M = 765.76 \text{ g/mol}$.

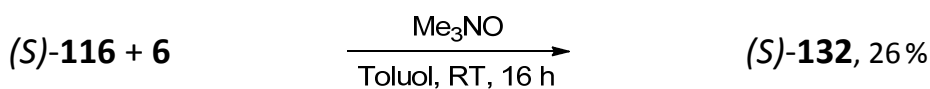
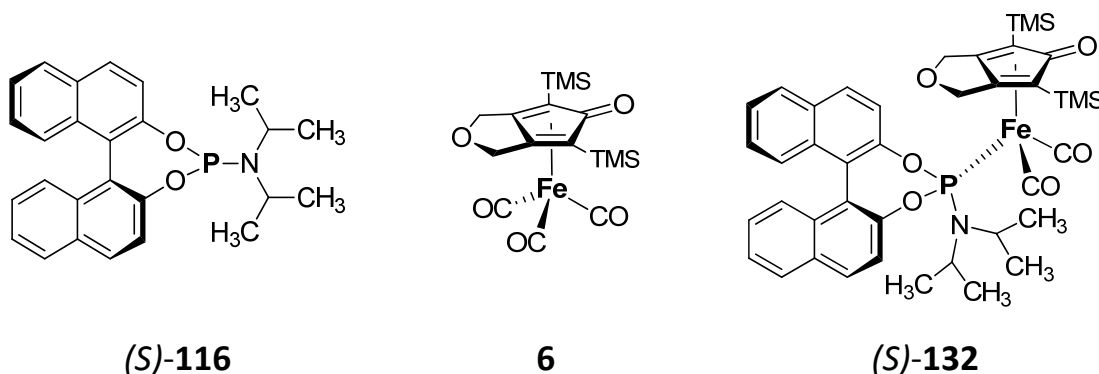
$^1\text{H-NMR}$ (AV-300; CDCl_3) δ [ppm]: 7.16-8.10 (m, 12H, binaphthyl-*H*), 4.77-4.88 (m, 4H, - $\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$), 2.70-3.19 (m, 4H, - $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$), 0.96-1.08 (m, 6H, - $\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$), 0.27 (s, 9H, - $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.35 (s, 9H, - $\text{Si}(\text{CH}_3)_3'$).

$^{31}\text{P-NMR}\{^1\text{H}\}$ (AV-300; CDCl_3) δ [ppm]: 195.0 (s).

ESI-MS (pos.; MeOH) $[m/z] = 766 (\text{M}+\text{H})^+$.

8.5.6 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1*H*-cyclopenta[*c*]furan-5(3*H*)-on]dicarbonyl[(11b*S*_a)-*N,N*-diisopropyldinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphepin- κ *P*-4-amin]eisen (*S*)-132

[III-VDH352b]



100 mg (0.24 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkomplexes **6** und 204 mg (0.48 mmol; 2.0 eq) des Phosphoramidits (*S*)-**116** wurden in der Glovebox in 5 mL Toluol gelöst und anschließend mit 37 mg (0.48 mmol; 2.0 eq) Trimethylamin-*N*-oxid **101** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel abgezogen und das Rohprodukt über *n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=8:2 an Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt (R_f =0.18). Der Phosphoramiditeisenkomplex (*S*)-**132** wurde in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute 47 mg (0.06 mmol, 26%; Lit.: *nicht vorhanden*);

$\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{FeNO}_6\text{PSi}_2$; $M = 793.81$ g/mol.

Smp Ab 112 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (AV-300; CDCl_3) δ [ppm]: 7.00-8.10 (m, binaphthyl-*H*, 12H), 4.50-5.20 (m, 4H, - $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$), 3.74 (m, 2H, - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.20-1.40 (m, 12H, - $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.00 (s, 9H, - $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.37 (s, 9H, - $\text{Si}(\text{CH}_3)_3'$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (AV-600; CDCl_3) δ [ppm]: 214.4, 214.1, 181.6, 148.9, 146.9, 133.3, 133.2, 131.9, 131.1, 130.6, 129.9, 129.0, 128.3, 128.2, 127.1, 126.9, 126.5, 126.3,

125.4, 125.3, 123.6, 121.9, 121.3, 68.7, 68.6, 66.2, 47.6, 29.7, 23.4, 22.9, 22.5, 21.5, -0.9, -1.3.

$^{31}\text{P-NMR}\{^1\text{H}\}$

(AV-300; CDCl_3) δ [ppm]: 197.3 (s), 196.3 (s).

(Zwei Signale - möglicherweise Diastereomere aufgrund eingeschränkter Rotation).

IR

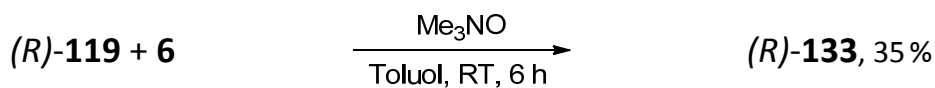
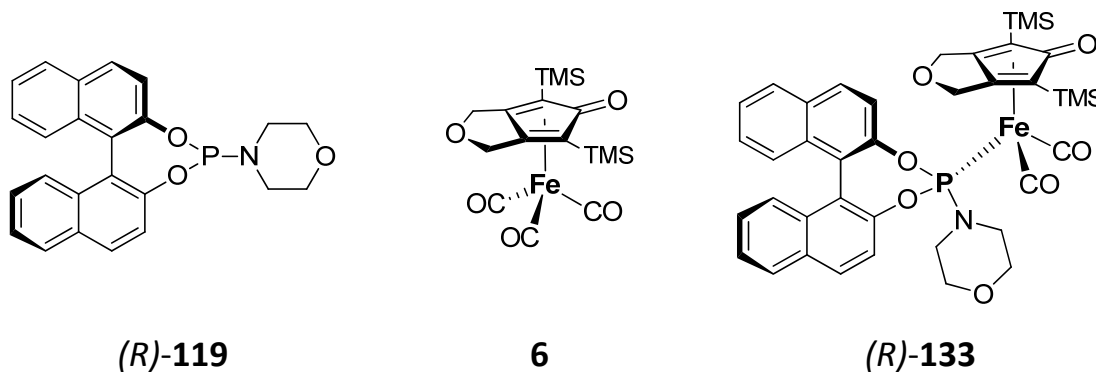
(ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3057 (w), 2955 (w), 2870 (w), 2012 (s), 1950 (s), 1591 (m), 1506 (w), 1466 (w), 1406 (w), 1388 (w), 1321 (w), 1242 (m), 1229 (s), 1200 (m), 1160 (m), 1157 (w), 1121 (w), 1072 (m), 1028 (w), 984 (m), 949 (s), 922 (w), 849 (s), 831 (s), 804 (s), 772 (m), 749 (s), 696 (m), 689 (m), 650 (m), 638 (m).

ESI-MS

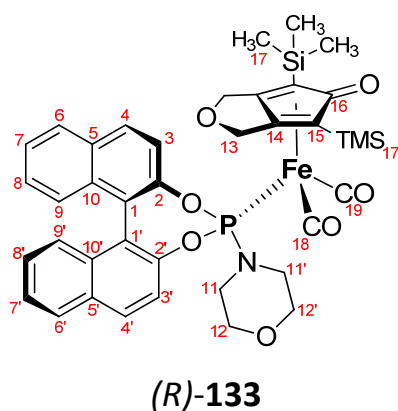
(pos.; MeOH) $[m/z] = 794 (\text{M}+\text{H})^+$.

8.5.7 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1*H*-cyclopenta[*c*]furan-5(3*H*)-on]dicarbonyl[4-[(*R_a*)-dinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-yl]morpholin]eisen (*R*)-133

[III-VDH355]



111 mg (0.3 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkomplexes **6** und 220 mg (0.5 mmol; 2.0 eq) des Phosphoramidits (*R*)-**119** wurden in der Glovebox in 5 mL Toluol gelöst und mit 41 mg (0.5 mmol; 2.0 eq) Trimethylamin-*N*-oxid **101** versetzt. Nach 6 Stunden wurde das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt über Dichlormethan→Dichlormethan/Methanol (v/v)=95:5 an Kieselgel gesäult ($R_f=0.2$). Das Produkt (*R*)-**133** wurde in Form einer dunkelgelben kristallinen Substanz isoliert.



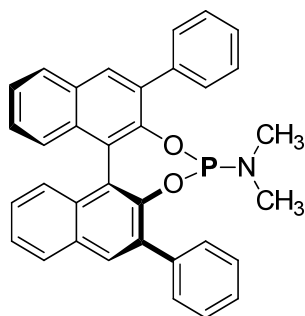
Ausbeute 0.24 g (0.6 mmol, 35%; Lit.: *nicht vorhanden*);

$\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{FeNO}_6\text{PSi}_2$; $M = 793.81 \text{ g/mol}$.

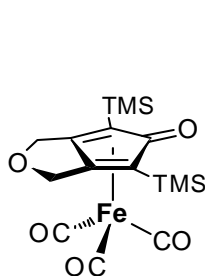
¹H-NMR	(AV-300; CDCl ₃) δ [ppm]: 7.10-8.15 (m, 12H, H-3&4&6&7&8&9&3'&4'&6'&7'&8'&9'), 4.70-5.20 (m, 4H, H-13), 3.35-3.60 (m, 4H, H-11&11'), 2.70-3.25 (m, 4H, H-12&12'), 0.28 (s, 9H, H-17/17'), -0.40 (s, 9H, H-17/17').
¹³C-NMR	(AV-600; CDCl ₃) δ [ppm]: 213.5, 212.8, 182.0, 148.6, 147.7, 133.0, 132.9, 131.7, 131.4, 131.1, 131.0, 128.5, 128.4, 127.0, 126.9, 126.7, 126.5, 125.8, 125.4, 123.3, 122.6, 121.7, 120.4, 113.0, 108.1, 68.7, 68.0, 67.0, 66.96, 60.4, 45.7 (2C), -0.8, -1.3.
³¹P-NMR{¹H}	(AV-300, CDCl ₃) δ [ppm]: 193.3 (s).

8.5.8 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1*H*-cyclopenta[*c*]furan-5(3*H*)-on]dicarbonyl[(11b*S*_a)-*N,N*-dimethyl-2,6-bisphenyldinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-amin]eisen (*S*)-135

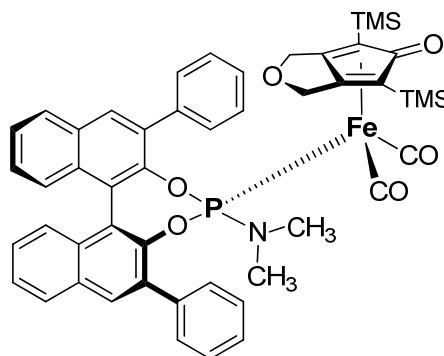
[durchgeföhrt von Herrn Dr. Nicolas Leconte: NIC-589]



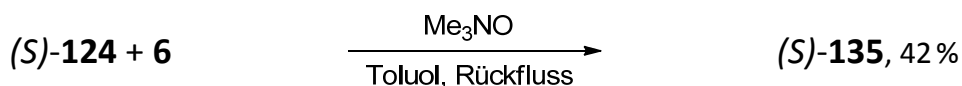
(*S*)-124



6



(*S*)-135



150 mg (0.37 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkomplexes **6**, 208 mg (0.41 mmol; 1.1 eq) des Phosphoramidits (*S*)-**124** und 28 mg (0.37 mmol; 1.0 eq) Trimethylamin-*N*-oxid **101** wurden in 24 mL Toluol gelöst und mehrere Stunden refluxiert. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt über *n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=8:2 an Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt. Verbindung (*S*)-**135** wurde in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute 137 mg (0.15 mmol; 42 %; Lit.: *nicht vorhanden*);

C₄₉H₄₈FeNO₅PSi₂; M = 889.90 g/mol.

Smp 180 °C (Zers.).

¹H-NMR (DRX-500; CDCl₃) δ [ppm]: 8.17 (s, 1H), 7.97 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.88-7.91 (m, 4H), 7.54 (s, 4H), 7.46-7.49 (m, 5H), 7.34-7.39 (m, 1H), 7.22 (br s, 3H), 7.06 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 4.54-4.61 (m, 2H), 4.20-4.21 (m, 1H), 4.11-4.14 (m, 1H), 2.70 (d, *J* = 9.5 Hz, 6H), 0.07 (s, 9H), -0.48 (s, 9H).

¹³C-NMR{³¹P} (DRX-500; CDCl₃) δ [ppm]: 213.9, 211.3, 181.4, 147.4, 145.6, 138.2, 137.0,

134.9, 133.9, 133.3, 132.7, 132.5, 131.7, 131.3, 130.8, 130.2, 128.6, 128.44, 128.36, 128.2, 128.1, 127.8, 127.3, 127.0, 126.5, 126.4, 125.8, 125.7, 123.7, 123.6, 113.5, 106.0, 71.1, 68.6, 67.8, 61.4, 39.0, -1.0.

$^{31}\text{P-NMR}\{^1\text{H}\}$ (DRX-500; CDCl_3) δ [ppm]: 192.0 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2018, 1963, 1612, 1498, 1477, 1452, 1404, 1244, 1180, 1172, 980, 957, 851, 835, 810, 774, 760, 748, 696, 664, 654, 621, 610, 556.

ESI-MS (pos.; MeOH) $[m/z] = 890 (\text{M}+\text{H})^+$.

EA $\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{FeNO}_5\text{PSi}_2$:

berechnet: C: 66.13 %, H: 5.44 %, N: 1.57 %,

gemessen: C: 65.93 %, H: 5.88 %, N: 1.43 %.

X-Ray^[SRE]	empirische Summenformel	$\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{FeNO}_6\text{PSi}_2$
	Formelgewicht pro EZ	889.88 g/mol
	Temperatur	100(2) K
	Wellenlänge	0.71073 Å (Mo- K_α)
	Kristallsystem	orthorhombisch
	Raumgruppe	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$
	Elementarzellengröße	$a = 10.9578(4)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $b = 18.6159(12)$ Å; $\beta = 90^\circ$; $c = 21.5200(14)$ Å; $\gamma = 90^\circ$
	Volumen	$4389.9(4)$ Å ³
	Z	4
	berechnete Dichte	1.346 g/cm ³
	Absorptionskoeffizient	0.485 mm ⁻¹
	F(000)	1864
	Kristallgröße	0.15 x 0.15 x 0.07 mm
	θ-Bereich für Datensammlung	1.45° bis 27.00°
	begrenzende Indizes	$-9 \leq h \leq 13$, $-23 \leq k \leq 22$, $-24 \leq l \leq 27$
	gesammelte Reflexe [unabhängig]	19983 / 9224 [$R_{\text{int}} = 0.0612$]
	beobachtete Reflexion [$I > 2\sigma(I)$]	6233
	Vollständigkeit bis $\theta = 27.00^\circ$	99.3 %

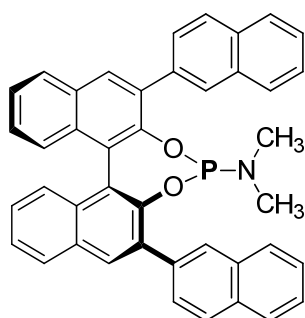
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	<i>Full-matrix least-squares on F^2</i>
Daten / Begrenzungen / Parameter	9224 / 0 / 549
Goodness-of-fit on F^2 [a]	0.889
endgültige Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1^{[b]} = 0.0424$; $wR_2^{[c]} = 0.0631$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1^{[b]} = 0.0786$; $wR_2^{[c]} = 0.0692$
größte Differenz zw. Peak und Loch	0.268 und -0.390 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atom	X $\cdot 10^4$ \AA	Y $\cdot 10^4$ \AA	Z $\cdot 10^4$ \AA	U_(eq) $\cdot 10^3$ \AA^2
Fe(1)	10119(1)	3856(1)	3217(1)	21(1)
P(1)	9491(1)	3117(1)	2493(1)	19(1)
Si(1)	12041(1)	4777(1)	4337(1)	33(1)
Si(2)	6959(1)	4562(1)	3460(1)	29(1)
O(1)	8016(2)	3199(1)	2384(1)	18(1)
O(2)	9987(2)	3253(1)	1786(1)	18(1)
O(3)	9402(2)	5440(1)	3889(1)	28(1)
O(4)	9478(2)	2467(1)	4360(1)	42(1)
O(5)	12605(2)	3339(1)	3024(1)	39(1)
O(6)	10075(2)	5184(1)	2492(1)	33(1)
N(1)	9839(2)	2262(1)	2511(1)	22(1)
C(1)	7413(2)	2949(2)	1847(1)	19(1)
C(2)	7627(2)	3291(2)	1288(1)	19(1)
C(3)	8475(2)	3923(2)	1238(1)	18(1)
C(4)	9658(2)	3867(2)	1449(1)	16(1)
C(5)	10576(2)	4382(2)	1330(1)	18(1)
C(6)	10235(2)	4996(2)	1039(1)	21(1)
C(7)	9006(2)	5133(2)	873(1)	20(1)
C(8)	8113(3)	4589(2)	963(1)	19(1)
C(9)	6888(3)	4736(2)	775(1)	24(1)
C(10)	6596(3)	5378(2)	517(1)	30(1)
C(11)	7472(3)	5927(2)	438(1)	28(1)
C(12)	8652(3)	5802(2)	615(1)	26(1)
C(13)	11877(3)	4248(2)	1508(1)	21(1)
C(14)	12556(3)	4789(2)	1790(2)	31(1)
C(15)	13775(3)	4684(2)	1933(2)	42(1)
C(16)	14330(3)	4047(2)	1791(2)	41(1)
C(17)	13684(3)	3510(2)	1500(2)	35(1)
C(18)	12457(3)	3610(2)	1365(2)	28(1)
C(19)	7020(2)	3013(2)	738(1)	19(1)
C(20)	6174(2)	2448(2)	807(1)	22(1)
C(21)	5944(2)	2163(2)	1404(1)	24(1)
C(22)	6544(2)	2390(2)	1927(1)	20(1)

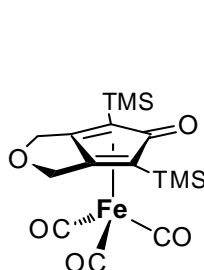
C(23)	6162(3)	2101(2)	2539(2)	23(1)
C(24)	6971(3)	1782(2)	2950(1)	29(1)
C(25)	6563(3)	1517(2)	3514(2)	39(1)
C(26)	5352(3)	1558(2)	3668(2)	44(1)
C(27)	4539(3)	1857(2)	3263(2)	48(1)
C(28)	4926(3)	2132(2)	2706(1)	37(1)
C(29)	5497(3)	2208(2)	282(1)	29(1)
C(30)	5661(3)	2511(2)	-278(2)	36(1)
C(31)	6560(3)	3049(2)	-358(2)	35(1)
C(32)	7232(2)	3280(2)	135(1)	24(1)
C(33)	9748(3)	1790(2)	1964(1)	30(1)
C(34)	10454(3)	1918(2)	3031(1)	35(1)
C(35)	10567(2)	4350(2)	4092(1)	21(1)
C(36)	13100(3)	4051(2)	4598(2)	49(1)
C(37)	11708(3)	5414(2)	4980(2)	60(1)
C(38)	12702(3)	5281(2)	3674(2)	46(1)
C(39)	9479(3)	4784(2)	3913(1)	22(1)
C(40)	8521(2)	4246(2)	3710(1)	21(1)
C(41)	5901(2)	3782(2)	3464(2)	48(1)
C(42)	6439(3)	5240(2)	4040(2)	35(1)
C(43)	7037(3)	5006(2)	2689(2)	42(1)
C(44)	8932(3)	3568(2)	3936(1)	24(1)
C(45)	10143(3)	3632(2)	4160(1)	24(1)
C(46)	10479(3)	2941(2)	4488(1)	37(1)
C(47)	8462(3)	2843(2)	4098(2)	38(1)
C(48)	11618(3)	3537(2)	3086(1)	27(1)
C(49)	10109(3)	4640(2)	2744(1)	24(1)

8.5.9 Synthese von [(3a,4,6,6a- η^4)-4,6-Bis(trimethylsilyl)-1*H*-cyclopenta[*c*]furan-5(3*H*)-on]dicarbonyl[(11bS_a)-*N,N*-dimethyl-2,6-bis(2-naphthalinyl)di-naphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-amin]eisen (*S*)-136

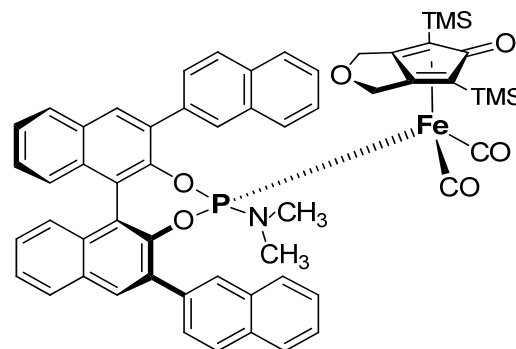
[durchgeföhrt von Herrn Dr. Nicolas Leconte: NIC-563]



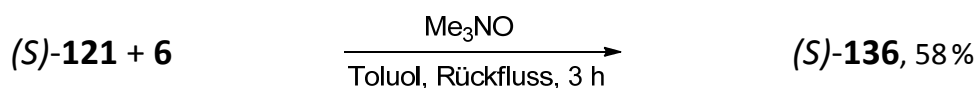
(*S*)-121



6



(*S*)-136



100 mg (0.25 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkomplexes **6**, 301 mg (0.49 mmol; 2.0 eq) des Phosphoramidits (*S*)-**121** und 37 mg (0.49 mmol; 2.0 eq) Trimethylamin-*N*-oxid **101** wurden in 24 mL Toluol gelöst und für 3 Stunden refluxiert. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt über *n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=8:2 an Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt. Verbindung (*S*)-**136** wurde in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute 144 mg (0.15 mmol, 58%; Lit.: *nicht vorhanden*);

C₅₇H₅₂FeNO₆PSi₂; M = 990.02 g/mol.

Smp 192-195 °C (Zers.; Lit.: *nicht vorhanden*).

¹H-NMR (DRX-500; CDCl₃) δ [ppm]: 8.41 (s, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 8.01-8.03 (m, 3H), 7.88-7.93 (m, 8H), 7.69 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.59 (m, 2H), 7.47-7.49 (m, 4H), 7.23-7.26 (m, 2H), 7.11 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 4.45 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H), 4.41 (d, *J* = 11.7 Hz, 1H), 4.17 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 3.85 (dd, *J* = 5.5 Hz, *J'* = 12.0 Hz, 1H), 2.79 (d, *J* = 10.0 Hz, 6H), -0.06 (s, 9H), -0.57 (s, 9H).

¹³C-NMR^[31P] (DRX-500; CDCl₃) δ [ppm]: 213.9, 210.9, 181.3, 147.7, 145.9, 135.6, 135.0,

134.7, 133.8, 133.7, 133.5, 133.1, 133.0, 132.84, 132.75, 131.8, 131.7, 130.9, 130.2, 129.2, 128.6, 128.5, 128.30, 128.25, 128.2, 128.1, 127.9, 127.8, 127.6, 127.5, 127.1, 126.8, 126.7, 126.6, 126.3, 126.1, 125.9, 125.8, 123.8, 123.5, 113.2, 106.1, 71.2, 68.5, 67.7, 61.5, 39.3, -1.1, -1.2.

$^{31}\text{P-NMR}\{^1\text{H}\}$ (DRX-500; CDCl_3) δ [ppm]: 193.6 (s).

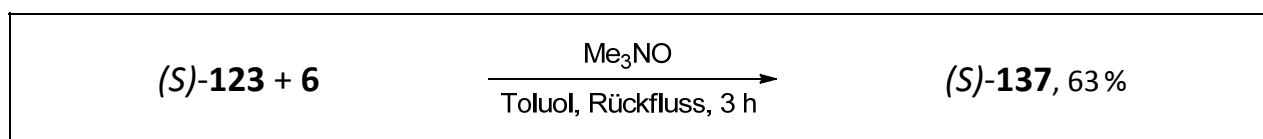
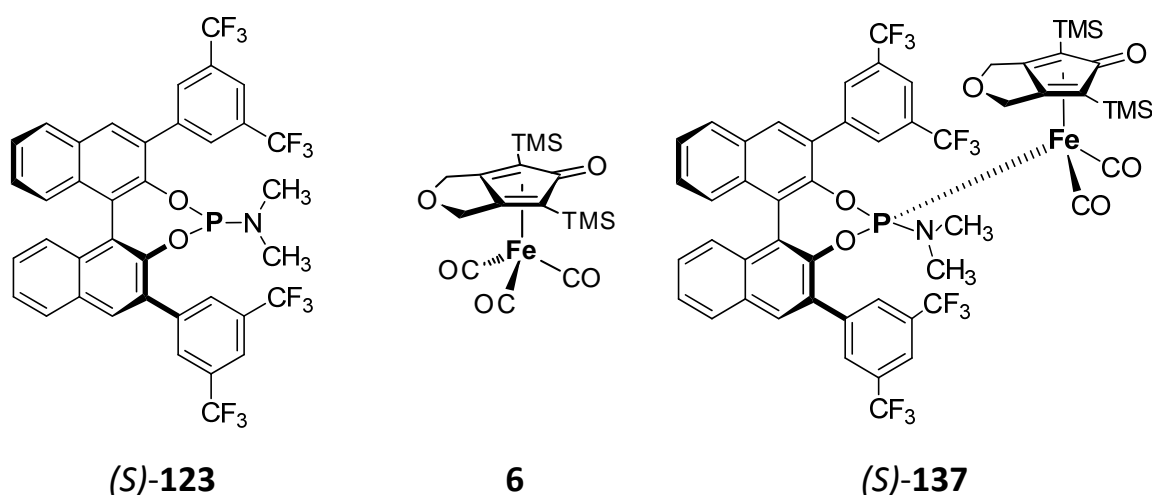
IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2955, 2901, 2361, 2020, 1962, 1613, 1410, 1244, 976, 853, 839, 814, 745, 692.

ESI-MS (pos.; MeOH) $[m/z] = 990.0$ ($\text{M} + \text{H}$) $^+$.

EA $\text{C}_{57}\text{H}_{52}\text{FeNO}_6\text{PSi}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_5\text{H}_{12}$: (das Produkt wurde mit *n*-Pentan gewaschen)
 berechnet: C: 69.65 %, H: 5.70 %, N: 1.37 %;
 gefunden: C: 69.34 %, H: 5.82 %, N: 1.32 %.

8.5.10 Synthese von [(11bS_a)-2,6-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]-N,N-dimethyldinaphtho[2,1-d':1',2'-f][1,3,2]-dioxaphosphepin-κP-4-amin][(3a,4,6,6a-η⁴)-4,6-bis(trimethylsilyl)-1H-cyclopenta[c]furan-5(3H)-on]dicarbonyleisen (S)-137

[durchgeführt von Herrn Dr. Nicolas Leconte: NIC-578]



50 mg (0.12 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkomplexes **6**, 106 mg (0.14 mmol; 1.1 eq) des Phosphoramidits (S)-**123** und 9.2 mg (0.12 mmol; 1.0 eq) Trimethylamin-*N*-oxid **101** wurden in Toluol gelöst und 3 Stunden refluxiert. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt über *n*-Hexan:Ethylacetat (v/v)=8:2 an Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt. Verbindung (S)-**137** wurde in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute 90 mg (0.08 mmol, 63 %; Lit.: *nicht vorhanden*);

C₅₃H₄₄F₁₂FeNO₆PSi₂; M = 1161.89 g/mol.

Smp 149-152 °C (Zers.).

¹H-NMR (DRX-500; CDCl₃) δ [ppm]: 8.36 (s, 2H), 3.27 (s, 1H), 8.04-8.09 (m, 2H), 8.02 (s, 2H), 7.93 (d, *J*=8.0 Hz, 1H), 7.89 (d, *J*=4.5 Hz, 2H), 7.49-7.55 (m, 2H), 7.29-7.40 (m, 2H), 7.22 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.03 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 4.51-4.61 (m, 2H), 4.20-4.23 (m, 1H), 3.90 (d, *J*=12.5 Hz, 1H), 2.72 (d, *J*=10.5 Hz, 6H), 0.03

(s, 9H), -0.51 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}\{^{31}\text{P}\}$ (DRX-500; CDCl_3) δ [ppm]: 213.6, 211.4, 181.5, 146.9, 145.1, 140.5, 138.6, 134.0, 133.5, 133.1, 132.1 (q, $J_{\text{C-F}}=33.0$ Hz), 131.9 (q, $J_{\text{C-F}}=33.3$ Hz), 131.70, 131.68, 131.6, 130.8, 130.64, 130.57, 130.3, 129.0, 128.5, 127.7, 127.6, 127.3, 127.0, 126.6, 126.5, 124.1, 123.5 (q, $J_{\text{C-F}}=271.1$ Hz), 123.4 (q, $J_{\text{C-F}}=271.1$ Hz), 123.3, 113.4, 107.0, 71.8, 68.4, 67.6, 63.2, 39.5, -1.1, -1.3.

$^{31}\text{P-NMR}\{^1\text{H}\}$ (DRX-500; CDCl_3) δ [ppm]: 197.2 (s).

IR (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2955, 2928, 2020, 1962, 1618, 1377, 1277, 1246, 1171, 1132, 974, 845, 802, 748, 702, 662.

ESI-MS (pos.; MeOH) $[m/z]=1162.0$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

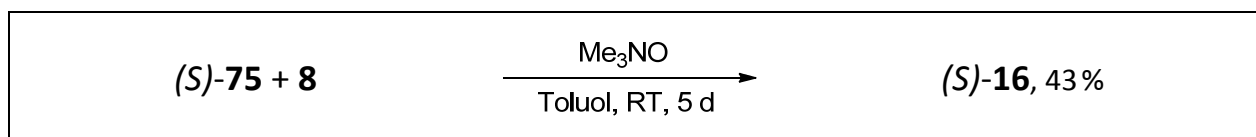
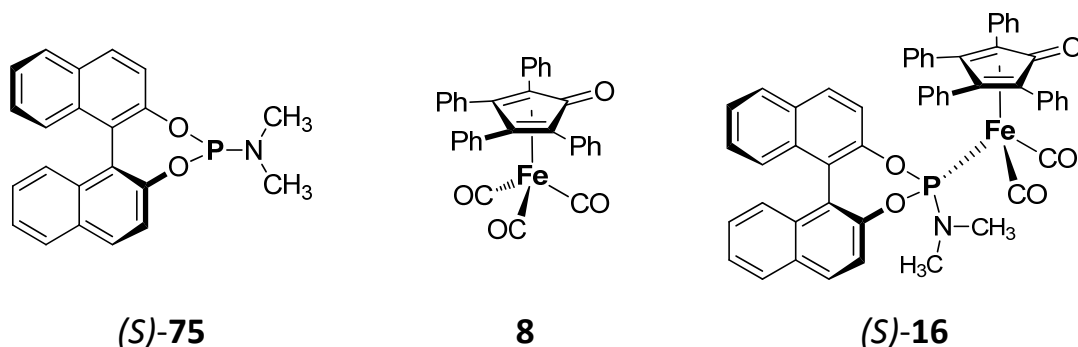
EA $\text{C}_{53}\text{H}_{44}\text{F}_{12}\text{FeNO}_6\text{PSi}_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_{12}$:

berechnet: C: 57.93 %, H: 5.25 %, N: 1.07 %;

gemessen: C: 57.73 %, H: 5.23 %, N: 1.09 %.

8.5.11 Synthese von Dicarboxyl[(11bS_a)-N,N-dimethyldinaphtho[2,1-d:1',2'-f] [1,3,2] dioxaphosphepin-κP-4-amin][(2,3,4,5-η⁴)-2,3,4,5-tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on]eisen (S)-16

[VDH384, VDH393]



100 mg (0.19 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkomplexes **8**, 103 mg (0.29 mmol; 1.5 eq) des Phosphoramidits (S)-**75** und 32 mg (0.29 mmol; 1.5 eq) Trimethylamin-*N*-oxid **101** wurden in 5 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach fünf Tagen wurde das Lösemittel abgezogen und das Rohprodukt säulenchromatographisch über *n*-Hexan:Ethylacetat (v:v)=8:2 an Kieselgel (*R_f*=0.25) aufgereinigt. (S)-**16** wurde in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute 70 mg (0.08 mmol, 43 %; Lit.: *nicht vorhanden*);

C₅₃H₃₈FeNO₅P; M = 855.69 g/mol.

Smp Ab 120 °C (Zers.; Lit.: *nicht vorhanden*).

¹H-NMR (AV-300; CDCl₃) δ [ppm]: 7.0-8.1 (m, 32H, Ar-*H*), 2.1 (d, ³*J*_{H-P}=9.5 Hz, 6H, CH₃).

¹³C-DEPT (AV-600; CDCl₃) δ [ppm]: 214.0, 212.2, 165.4, 149.2, 147.9, 134.0, 133.9, 132.7, 132.5, 132.3, 132.1 (2C), 132.0 (2C), 131.8, 130.4 (2C), 130.17, 130.15 (2C), 130.0, 128.3, 128.1, 127.9 (2C), 127.7 (2C), 127.71, 127.7, 127.6 (2C), 127.4 (2C), 126.9, 126.89, 126.85, 126.6, 126.4, 125.9, 125.3, 125.0, 123.2, 122.5, 121.9, 120.8, 103.1, 101.1, 80.2, 78.9, 37.1, 37.07.

$^{31}\text{P-NMR}\{^1\text{H}\}$	(AV-300; CDCl_3) δ [ppm]: 190.2 (s).	
IR	(ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3055 (w), 2922 (w), 2006 (s), 1956 (s), 1601 (m), 1499 (m), 1464 (w), 1447 (w), 1431 (w), 1323 (w), 1292 (w), 1225 (m), 1206 (w), 1180 (w), 1155 (w), 1071 (m), 1030 (w), 982 (m), 989 (s), 937 (m), 866 (w), 825 (m), 802 (m), 770 (m), 752 (m), 723 (m), 696 (s), 687 (m), 642 (m), 627 (m), 617 (m).	
ESI-MS	(pos.; MeOH) $[m/z] = 856 (\text{M}+\text{H})^+$.	
HR-MS	(ESI; pos.) $[m/z]$ von $(\text{M}+\text{H})^+$ mit $\text{M} = \text{C}_{53}\text{H}_{38}\text{FeNO}_5\text{P}$: berechnet: 856.1915 u; gefunden: 856.190 u \pm 0.0015 u.	
X-Ray	empirische Summenformel	$\text{C}_{53}\text{H}_{38}\text{FeNO}_5\text{P}$
	Formelgewicht pro EZ	855.66 g/mol
	Temperatur	100(2) K
	Wellenlänge	0.71073 Å (Mo- K_α)
	Kristallsystem	orthorhombisch
	Raumgruppe	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$
	Elementarzellengröße	$a = 11.5813(4)$ Å; $\alpha = 90^\circ$; $b = 13.6783(5)$ Å; $\beta = 90^\circ$; $c = 26.1435(10)$ Å; $\gamma = 90^\circ$
	Volumen	$4141.5(3)$ Å ³
	Z	4
	berechnete Dichte	1.372 g/cm^3
	Absorptionskoeffizient	0.455 mm^{-1}
	F(000)	1776
	Kristallgröße	0.15 x 0.07 x 0.05 mm
	θ-Bereich für Datensammlung	1.92° bis 27.00°
	begrenzende Indizes	$-14 \leq h \leq 11$, $-17 \leq k \leq 11$, $-31 \leq l \leq 32$
	gesamelte Reflexe [unabhängig]	16585 / 8414 [$R_{\text{int}} = 0.0643$]
	beobachtete Reflexion [$I > 2\sigma(I)$]	5547
	Vollständigkeit bis $\theta = 27.00^\circ$	97.8 %

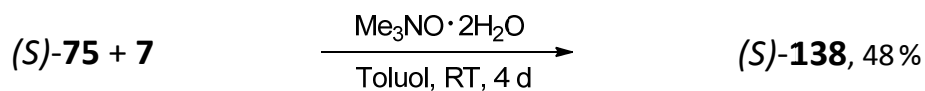
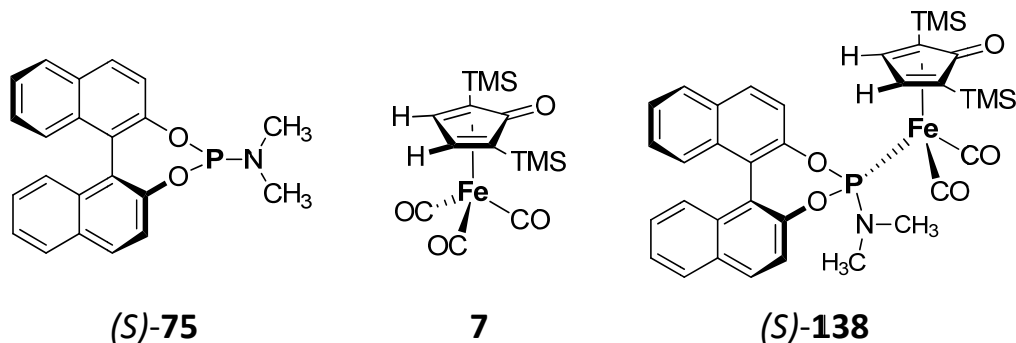
Absorptionskorrektur	keine
Verfeinerungsmethode	<i>Full-matrix least-squares on F^2</i>
Daten / Begrenzungen / Parameter	8414 / 0 / 552
Goodness-of-fit on F^2 [a]	0.954
endgültige Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1^{[b]} = 0.0462$; $wR_2^{[c]} = 0.0799$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1^{[b]} = 0.0948$; $wR_2^{[c]} = 0.0937$
größte Differenz zw. Peak und Loch	0.334 und -0.460 e·Å ⁻³

Atom	X · 10 ⁴ Å	Y · 10 ⁴ Å	Z · 10 ⁴ Å	U _(eq) · 10 ³ Å ²
Fe(1)	2104(1)	6628(1)	1118(1)	24(1)
P(1)	783(1)	5588(1)	866(1)	26(1)
O(1)	240(2)	6097(2)	352(1)	25(1)
O(2)	1173(2)	4526(2)	653(1)	29(1)
O(3)	3219(2)	6524(2)	116(1)	35(1)
O(4)	578(2)	8265(2)	854(1)	40(1)
O(5)	1790(2)	4868(2)	1990(1)	33(1)
N(1)	-289(2)	5222(2)	1222(1)	32(1)
C(1)	-689(3)	5619(3)	117(1)	25(1)
C(2)	-483(3)	4783(3)	-159(1)	25(1)
C(3)	735(3)	4467(2)	-252(1)	25(1)
C(4)	1522(3)	4378(3)	146(1)	28(1)
C(5)	2660(3)	4081(3)	72(2)	33(1)
C(6)	3045(3)	3873(3)	-408(2)	37(1)
C(7)	2325(3)	4002(3)	-836(1)	31(1)
C(8)	1163(3)	4332(3)	-760(1)	27(1)
C(9)	505(3)	4553(2)	-1198(1)	31(1)
C(10)	939(3)	4424(3)	-1684(1)	38(1)
C(11)	2046(4)	4058(3)	-1751(2)	46(1)
C(12)	2729(4)	3862(3)	-1336(2)	41(1)
C(13)	-1468(3)	4273(3)	-357(1)	26(1)
C(14)	-2593(3)	4697(3)	-300(1)	29(1)
C(15)	-2715(3)	5591(3)	-37(1)	32(1)
C(16)	-1793(3)	6035(3)	181(1)	27(1)
C(17)	-3562(3)	4197(3)	-503(1)	36(1)
C(18)	-3449(3)	3314(3)	-738(1)	37(1)
C(19)	-2359(3)	2891(3)	-790(1)	36(1)
C(20)	-1387(3)	3356(3)	-602(1)	30(1)
C(21)	-1049(3)	5961(3)	1453(2)	43(1)
C(22)	-714(4)	4232(3)	1290(2)	55(1)
C(23)	2783(3)	6577(3)	513(1)	27(1)
C(24)	1195(3)	7624(3)	954(1)	30(1)
C(25)	2270(3)	5642(2)	1852(1)	23(1)

C(26)	1846(3)	6649(3)	1930(1)	23(1)
C(27)	2746(3)	7312(2)	1771(1)	23(1)
C(28)	3638(3)	6763(2)	1532(1)	22(1)
C(29)	3315(3)	5732(2)	1539(1)	22(1)
C(30)	4074(3)	4917(2)	1396(1)	23(1)
C(31)	4895(3)	4968(3)	1008(1)	30(1)
C(32)	5645(3)	4196(3)	910(1)	35(1)
C(33)	5585(3)	3359(3)	1198(2)	40(1)
C(34)	4783(3)	3285(3)	1584(2)	40(1)
C(35)	4025(3)	4047(3)	1686(2)	35(1)
C(36)	4790(3)	7183(2)	1410(1)	23(1)
C(37)	5067(3)	7687(3)	962(1)	27(1)
C(38)	6153(3)	8089(2)	896(2)	33(1)
C(39)	6967(3)	8009(3)	1270(2)	38(1)
C(40)	6705(3)	7533(3)	1717(2)	49(1)
C(41)	5627(3)	7111(3)	1787(1)	39(1)
C(42)	2857(3)	8350(3)	1932(1)	22(1)
C(43)	3000(3)	8543(2)	2450(1)	27(1)
C(44)	3109(3)	9486(3)	2627(1)	29(1)
C(45)	3043(3)	10264(3)	2287(1)	31(1)
C(46)	2924(3)	10079(2)	1773(1)	30(1)
C(47)	2825(3)	9124(2)	1597(1)	27(1)
C(48)	824(3)	6927(3)	2235(1)	25(1)
C(49)	385(3)	6292(3)	2604(1)	32(1)
C(50)	-518(3)	6570(3)	2917(1)	38(1)
C(51)	-1018(3)	7477(3)	2868(1)	39(1)
C(52)	-617(3)	8116(3)	2494(1)	36(1)
C(53)	304(3)	7849(3)	2185(1)	30(1)

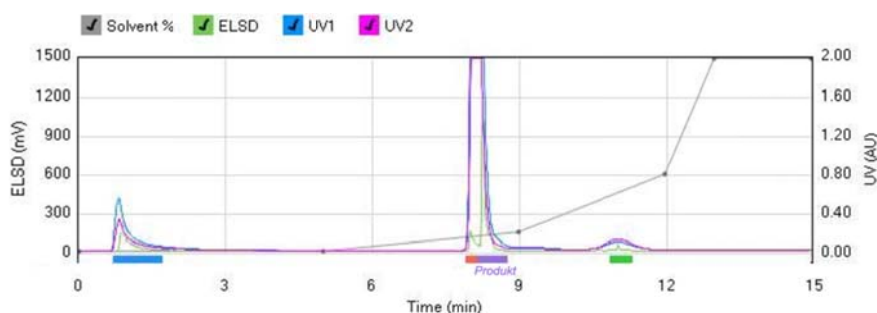
8.5.12 Synthese von [(2,3,4,5- η^4)-2,5-Bis(trimethylsilyl)-2,4-cyclopentadien-1-on]dicarbonyl[(11bS_a)-N,N-dimethyldinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-amin]eisen (S)-138

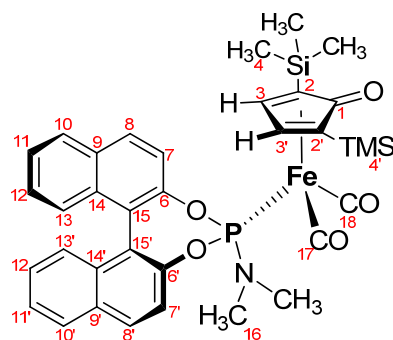
[VDH365, VDH411c]



109 mg (0.30 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkomplexes **7**, 140 mg (0.39 mmol; 1.3 eq) des Phosphoramidits (S)-**75** und 50 mg (0.45 mmol; 1.5 eq) Trimethylamin-*N*-oxididihydrat **101**·2H₂O wurden in 5 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach vier Tagen wurde das Lösemittel abgezogen und das Rohprodukt mit Ethylacetat aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Anschließend wurde das so vorgereinigte Rohprodukt mit einem *Reveleris*TM *Flash Chromatographiesystem* der Firma *Grace* über einen *n*-Hexan:Ethylacetat-Gradienten an Kieselgel (Säule: Reveleris[®] Silica 4 g, Flussrate: 18 mL/min, Detektoren: UV₁=254 nm, UV₂=280 nm, ELSD) aufgereinigt. Der Phosphoramiditeisenkomplex (S)-**138** wurde in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

	t [min]	<i>n</i> -Hexan	EtOAc
1	0	100%	0%
2	5	100%	0%
3	9	90%	10%
4	12	60%	40%
5	13	0%	100%
6	15	0%	100%

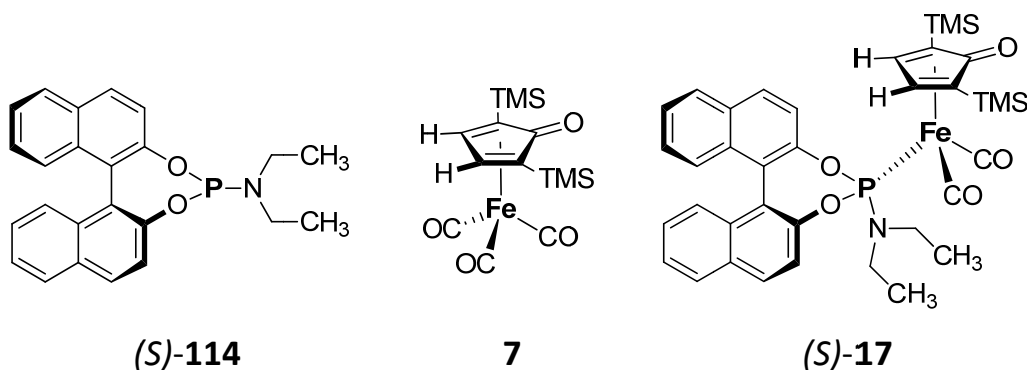


**(S)-138**

Ausbeute	130 mg (0.19 mmol, 48%; Lit.: <i>nicht vorhanden</i>); $C_{35}H_{38}FeNO_5PSi_2$; M = 695.67 g/mol.
Smp	Ab 121 °C (Zers.).
1H-NMR	(AV-600; $CDCl_3$) δ [ppm]: 7.2-8.3 (m, 12H, aryl-H), 5.18 (s, 1H, H-3/3'), 4.46 (s, 1H, H-3/3'), 2.70 (s, 6H, H-16), 0.14 (s, 9H, H-4/4'), 0.08 (s, 9H, H-4/4').
^{13}C-DEPT	(AV-600; $CDCl_3$) δ [ppm]: 214.4 (C-17/18), 213.2 (C-17/18), 180.8 (C-1), 149.6 (C-15/15'), 148.0 (C-6/6'), 132.9, 132.7, 131.5, 131.3, 130.9, 130.7, 128.5 (2C), 126.9, 126.85, 126.8 (2C), 125.7, 125.5, 122.9, 122.7, 121.8, 120.7, 88.9, 87.5, 60.4 (C-2), 38.3 (d, $^2J_{C-P}$ = 5.4 Hz, 2C, C-16), -0.7 (C-4/4'), -1.0 (C-4/4').
^{31}P-NMR{1H}	(AV-600; $CDCl_3$) δ [ppm]: 198.5 (s).
IR	(ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3065 (w), 2953 (w), 2897 (w), 2009 (m), 1954 (s), 1736 (w), 1591 (m), 1506 (w), 1464 (w), 1433 (w), 1398 (w), 1325 (w), 1289 (w), 1244 (m), 1227 (m), 1206 (m), 1175 (m), 1144 (m), 1094 (w), 1071 (m), 980 (m), 947 (s), 880 (m), 824 (s), 768 (m), 750 (m), 716 (s), 696 (m), 685 (m), 650 (m), 620 (m).
ESI-MS	(pos.; MeOH) $[m/z] = 696 (M+H)^+$.
HR-MS	(ESI; pos.) $[m/z]$ von $(M+H)^+$ mit $M = C_{35}H_{38}FeNO_5PSi_2$: berechnet: 696.1454 u; gefunden: 696.145 u \pm 0.0015 u.

8.5.13 Synthese von [(2,3,4,5- η^4)-2,5-Bis(trimethylsilyl)-2,4-cyclopentadien-1-on]dicarbonyl[(11bS_a)-N,N-diethyldinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepin- κ P-4-amin]eisen (S)-17

[VDH366, VDH411g]



(S)-114 + 7

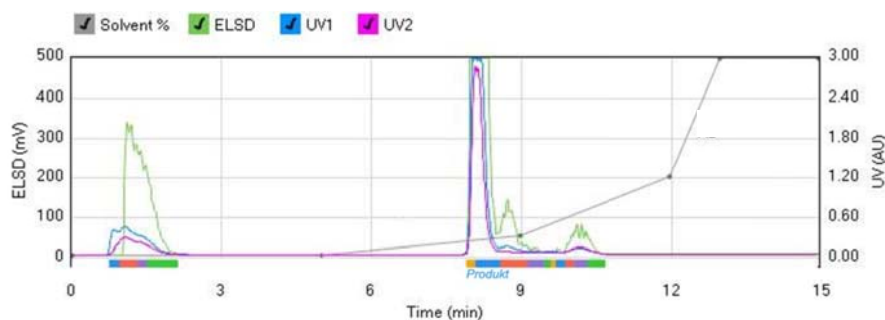
 $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

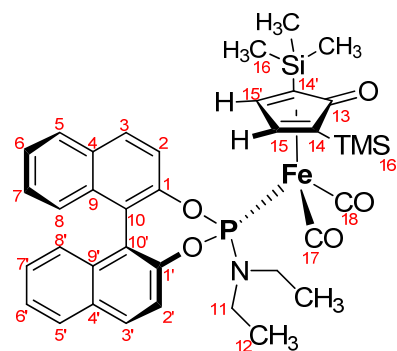
Toluol, RT, 5 d

(S)-17, 63 %

109 mg (0.30 mmol; 1.0 eq) des Eisentricarbonylkompleses **7**, 151 mg (0.39 mmol; 1.3 eq) des Phosphoramidits (S)-**114** und 50 mg (0.45 mmol; 1.5 eq) Trimethylamin-*N*-oxid-dihydrat **101**·2H₂O wurden in 5 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach fünf Tagen wurde das Lösemittel abgezogen und das Rohprodukt mit Ethylacetat aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Anschließend wurde das so vorgereinigte Rohprodukt mit einem *Reveleris*TM *Flash Chromatographiesystem* der Firma *Grace* über einen *n*-Hexan:Ethylacetat-Gradienten an Kieselgel (Säule: Reveleris[®] Silica 4 g, Flussrate: 18 mL/min, Detektoren: UV₁=254 nm, UV₂=280 nm, ELSD) aufgereinigt. Der Phosphoramiditeisenkomplex (S)-**17** wurde in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

	t [min]	<i>n</i> -Hexan	EtOAc
1	0	100%	0%
2	5	100%	0%
3	9	90%	10%
4	12	60%	40%
5	13	0%	100%
6	15	0%	100%





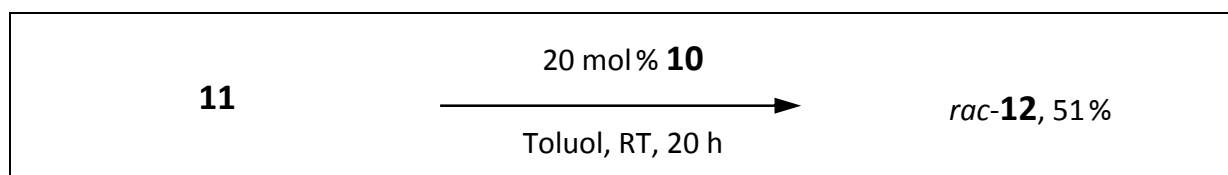
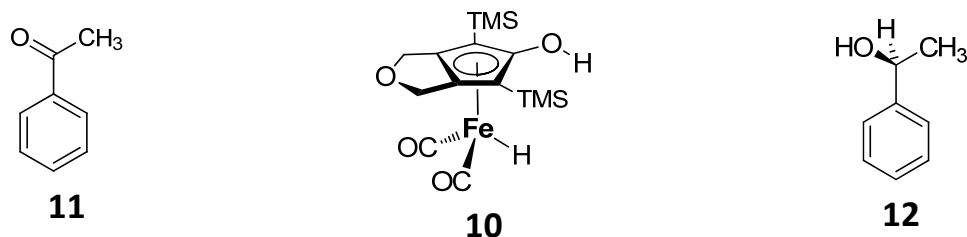
(S)-17

Ausbeute	137 mg (0.19 mmol, 63 %; Lit.: <i>nicht vorhanden</i>); $C_{37}H_{42}FeNO_5PSi_2$; $M = 723.17$ g/mol.
Smp	Ab 112 °C (Zers.).
1H-NMR	(AV-600; $CDCl_3$) δ [ppm]: 7.20-8.20 (m, 12H, aryl-H), 5.12 (s, 1H, H-15/15'), 4.24 (s, 1H, H-15/15'), 2.80-3.30 (m, 4H, H-11), 1.11 (s, 6H, H-12), 0.19 (s, 9H, H-4/4'), 0.00 (s, 9H, H-4/4').
^{13}C-DEPT	(AV-600; $CDCl_3$) δ [ppm]: 216.2 (C-17/18), 213.4 (C-17/18), 181.1, 149.5, 148.2, 133.0, 132.6, 131.4, 131.2, 130.8, 130.6, 128.47, 128.46, 127.0, 126.9, 126.8, 126.7, 125.7, 125.5, 123.0, 122.5, 121.9, 120.8, 89.5, 86.4, 60.4 (2C), 41.5 (d, $^2J_{C-P} = 5.3$ Hz, 2C, C-11), 14.9 (2C, C-12), -0.7 (C-16/16'), -1.0 (C-16/16').
^{31}P-NMR{1H}	(AV-300; $CDCl_3$) δ [ppm]: 197.5 (s).
IR	(ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3059 (w), 2953 (w), 2897 (w), 2008 (s), 1952 (s), 1591 (m), 1508 (w), 1464 (w), 1433 (w), 1397 (w), 1379 (w), 1362 (w), 1325 (w), 1244 (m), 1229 (m), 1204 (m), 1163 (m), 1144 (m), 1094 (w), 1071 (m), 1020 (m), 984 (w), 951 (s), 941 (s), 922 (w), 880 (m), 822 (s), 793 (m), 768 (m), 750 (s), 729 (m), 708 (m), 696 (m), 675 (m), 648 (m), 619 (m).
ESI-MS	(pos.; MeOH) $[m/z] = 724 (M+H)^+$.
HR-MS	(ESI; pos.) $[m/z]$ von $(M+H)^+$ mit $M = C_{37}H_{42}FeNO_5PSi_2$: berechnet: 724.1767 u; gefunden: 724.178 u \pm 0.0015 u.

8.6 Katalyse mit achiralen und chiralen Eisencarbonylkomplexen

8.6.1 Hydrierung von Acetophenon **11** mit dem isolierten Hydridkatalysator **10**

[II-VDH404]



10 mg des Katalysators **10** (0.026 mmol; 0.2 eq) wurden in der Glovebox in einem Schlenk- kolben in 2 mL Toluol gelöst und das Reaktionsgefäß aus der Glovebox ausgeschleust. Anschließend wurde Wasserstoffatmosphäre (1 bar) hergestellt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach einigen Minuten wurde eine Lösung von 15 mg Acetophenon **11** (0.12 mmol; 1.0 eq) und 21 mg (0.12 mmol; 1.0 eq) Dodecan in 0.5 mL Toluol zugegeben und nach ver- schiedenen Zeiten (s.u.) Proben für gaschromatographische Untersuchungen entnommen.

Umsatz/ Ausbeute	t [min]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
	30	2.8	0.4
	90	4.2	2.2
	270	15.4	9.7
	1200	62.1	50.7
	3120	63.2	53.5

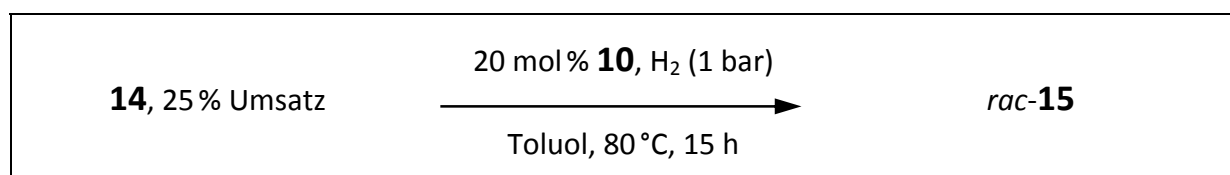
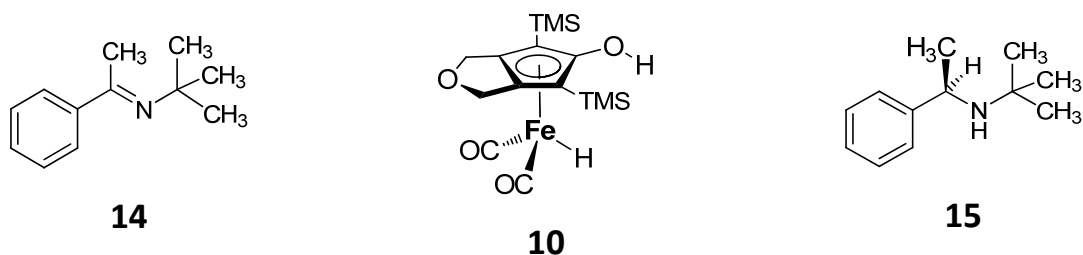
GC, chiral (Lipodex A: 25 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 μm Beschich- tungsdicke; 10 min/60 °C, 1 °C/min auf 100 °C, 7 °C/min auf 150 °C, 3 min/150 °C; Trägergas: Helium, 1.0 mL/min):

- **11**: τ_R = 28.9 min
- **Dodecan**: τ_R = 32.5 min
- (*S*)-**12**: τ_R = 39.5 min.
- (*R*)-**12**: τ_R = 40.6 min.

Die Retentionszeiten von **11**, **12**/*ent*-**12** und von Dodecan waren durch direkte Bestimmung der Retentions- zeiten der Reinsubstanzen bekannt.

8.6.2 Hydrierung des Imins **14** mit dem isolierten Hydridkatalysator **10**

[II-VDH144]



7.0 mg des Eisenhydrids **10** (0.018 mmol; 0.2 eq) wurden in der Glovebox in 1 mL Toluol gelöst. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß aus der Glovebox ausgeschleust und Wasserstoffatmosphäre (1 bar) hergestellt und die Reaktionsmischung 15 Stunden unter Rühren auf 80 °C erwärmt. Dann wurden 16 mg (0.091 mmol; 1.0 eq) des Imins **14** zugegeben und die Reaktionsmischung nach 15 Stunden Reaktionszeit gaschromatographisch untersucht.

Umsatz 25 % (*durch Integration der Signale im Chromatogramm bestimmt*).

GC, chiral (CP Chirasil-Dex CB: 25 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 µm Beschichtungsdicke; 70 °C (65 min), 10 °C/min auf 160 °C, 160 °C (11 min); Trägergas: Stickstoff, 1.0 mL/min):

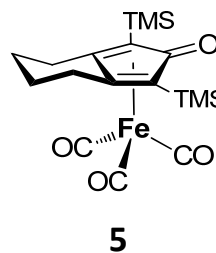
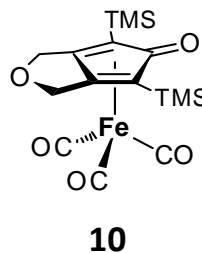
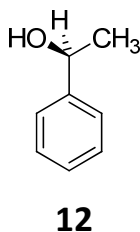
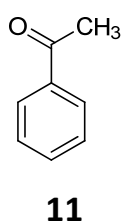
- **14**: τ_R = 30.0 min
- **15** / *ent*-**15**: τ_R = 49.9 min; 57.3 min

(*Die Enantiomere 15 / ent-15 wurden nicht einer der beiden Retentionszeiten zugeordnet*).

Die Retentionszeiten von **14**, **15** und *ent*-**15** waren durch direkte Bestimmung der Retentionszeiten der auf unabhängigen Wege hergestellten Verbindungen bekannt.

8.6.3 Hydrierung von Acetophenon **11** mit *in situ* generierten Hydridkomplexen

[II-VDH231,241]



11	a) 10 mol % 10 , Me ₃ NO, 80 °C, H ₂ (30 bar), 24 h b) 10 mol % 5 , Me ₃ NO, 80 °C, H ₂ (30 bar), 24 h c) 10 mol % 10 , hv (λ _{max} = 350 nm), ~40 °C, H ₂ (1 bar), 22 h	<i>rac</i> - 12
a,b) >99.9%, c) 86 % (Umsatz)	Toluol, Dodecan (<i>interner GC-Standard</i>)	a) 86 % b) 94 % c) <i>unbest.</i>

2.0 mg (0.005 mmol; 1.0 eq) des Präkatalysators **10** bzw. **5**, 5.8 mg (0.05 mmol; 10 eq) Acetophenon **11** und 8.2 mg (0.05 mmol; 10 eq) Dodecan wurden in der Glovebox in je 2 mL Toluol gelöst. Zu den Reaktionsmischungen a) und b) wurde je eine Spatelspitze (~30 mg) Trimethylamin-*N*-oxid **101** gegeben und alle Reaktionsgefäße aus der Glovebox ausgeschleust. Die Reaktionsmischungen a) und b) wurden anschließend unter Wasserstoffatmosphäre (30 bar für a) und b) bzw. 1 bar für c)) unter Rühren auf 80 °C erwärmt. Die Reaktionsmischung c) wurde zusätzlich bei einer Temperatur von ca. 40 °C unter Rühren in einem Glasautoklaven mit UV-Licht (λ_{max} = 350 nm) bestrahlt.

Die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen a) und b) wurden nach 24 Stunden, und die der Reaktionsmischung c) nach 22 Stunden gaschromatographisch untersucht.

Ausbeute a) >99.9 % Umsatz, 86 % Ausbeute,
 b) >99.9 % Umsatz, 94 % Ausbeute,
 c) 86 % Umsatz, *Ausbeute unbestimmt*.

Werte durch Integration der Signale in den Chromatogrammen bestimmt.

GC, chiral (Lipodex A: 25 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 μm Beschichtungsdicke; 10 min/60 °C, 1 °C/min auf 100 °C, 7 °C/min auf 150 °C, 3 min/150 °C; Trägergas: Helium, 1.0 mL/min):

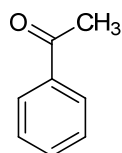
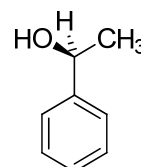
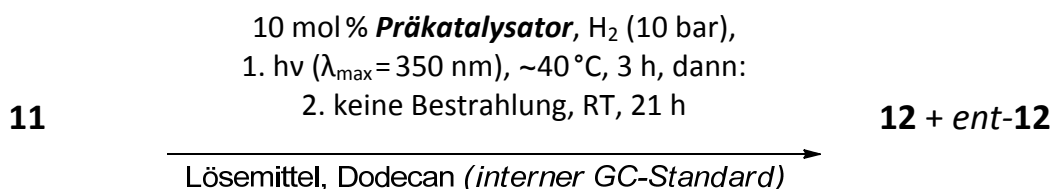
Trägergas: Helium, 1.0 mL/min):

- **11**: $\tau_R = 28.9$ min
- **Dodecan**: $\tau_R = 32.5$ min
- **(S)-12**: $\tau_R = 39.5$ min.
- **(R)-12**: $\tau_R = 40.6$ min.

Die Retentionszeiten von **11**, **(S)-12**, **(R)-12** und von Dodecan waren durch direkte Bestimmung der Retentionszeiten der Reinsubstanzen bekannt.

8.6.4 Hydrierung von Acetophenon **11** mit *in situ* generierten, chiralen Eisenhydridkatalysatoren

[VDH299, VDH300, VDH302, VDH305, VDH331, VDH333, VDH333, VDH337, VDH349, VDH350, VDH356, VDH357, VDH369, VDH369, VDH370, VDH371, VDH385, SRE062^[SRE]]

**11****Präkatalysator****12**

Die Versuchsdurchführung ist für alle im Folgenden beschriebenen Katalysen gleich (Ausnahmen sind gekennzeichnet). Es wurden lediglich andere Präkatalysatoren eingesetzt, die in Tab. 6 auf Seite 248ff angegeben sind.

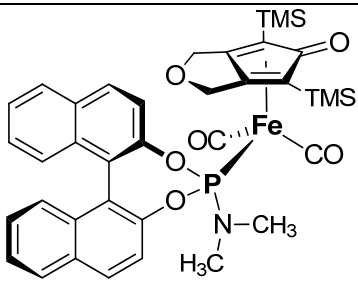
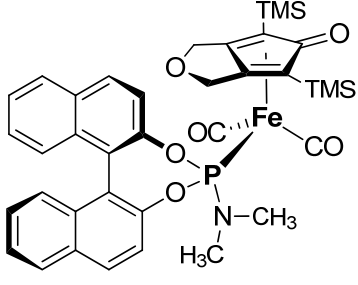
Allgemeine Prozedur:

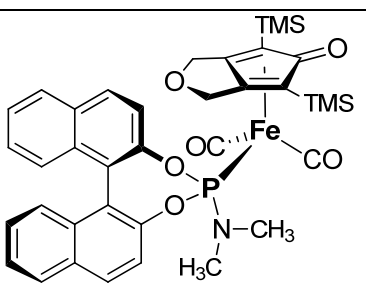
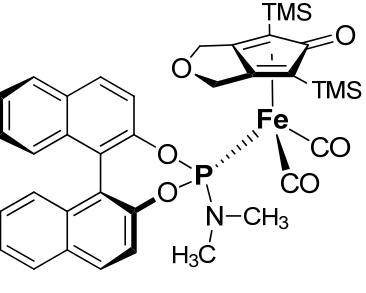
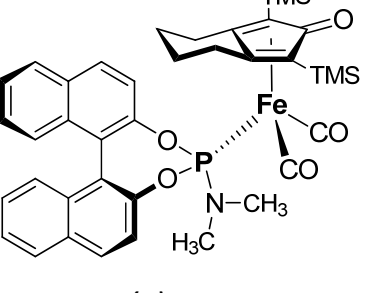
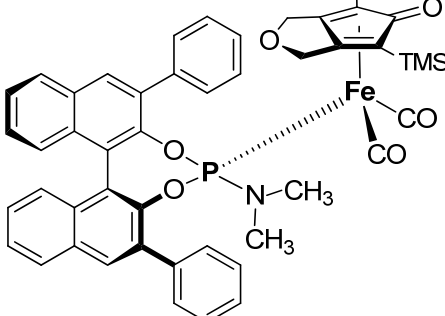
0.005 mmol (0.1 eq) des jeweiligen Präkatalysators wurden in der Glovebox in 1 mL einer Acetophenon-Stammlösung (bestehend aus 6.0 mg (0.05 mmol; 1.0 eq) Acetophenon **11** und 8.5 mg (0.05 mmol, 1.0 eq) Dodecan als interner Standard in Toluol) in dem mit einem Rührfisch versehenen Glasautoklaven-Reaktionsgefäß gelöst und anschließend aus der Glovebox ausgeschleust. Der Autoklav wurde daraufhin zusammengesetzt und dreimal unter Rühren mit Argon (15 bar) geflutet und der Druck wieder auf Atmosphärendruck (1 bar) abgelassen. Anschließend wurde diese Prozedur zweimal mit Wasserstoff wiederholt, der Autoklav ein drittes Mal mit Wasserstoff (15 bar) geflutet und der Druck nach einigen Minuten auf einen Enddruck von 10 bar abgelassen. Der so vorbereitete Autoklav wurde in eine *Rayonet RPR-100* (Southern New England UV Company, USA) UV-Bestrahlungskammer eingespannt und dort unter Rühren für drei Stunden mit UV-Licht ($\lambda_{\text{max}}=350$ nm) bestrahlt. Dabei

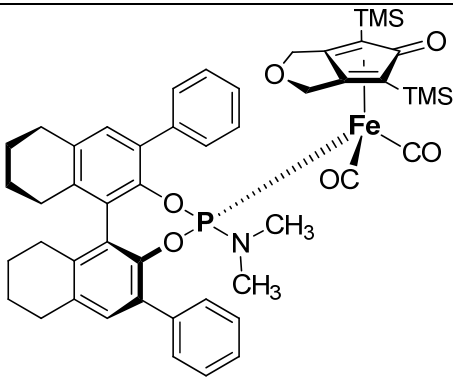
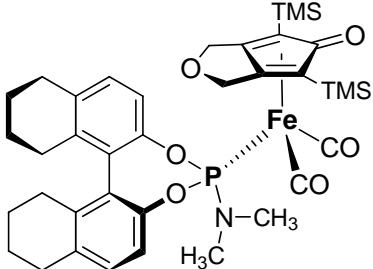
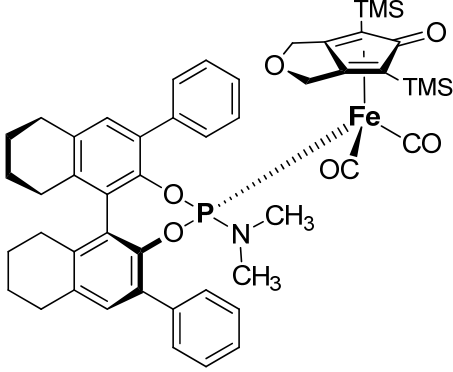
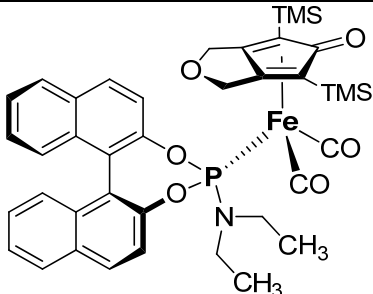
erwärmte sich die Reaktionsmischung auf ca. 40 °C. Anschließend wurde 21 Stunden ohne Bestrahlung bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wurde der Überdruck aus dem Autoklaven entfernt und die Reaktionsmischung filtriert, um eventuell ausgefallene Festbestandteile abzutrennen. Das Filtrat wurde gaschromatographisch an einer Gaschromatographiesäule *Macherey Nagel* Lipodex A (25 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 µm Beschichtungsdicke) analysiert (Temperaturprogramm [V_AcPh.M]: 10 min/60 °C, 1 °C/min auf 100 °C, 7 °C/min auf 150 °C, 3 min/150 °C; τ_R (Acetophenon **11**) = 28.9 min, τ_R (Dodecan) = 32.5 min, τ_R (*S*)-**12** = 39.5 min, τ_R (*R*)-**12** = 40.6 min.

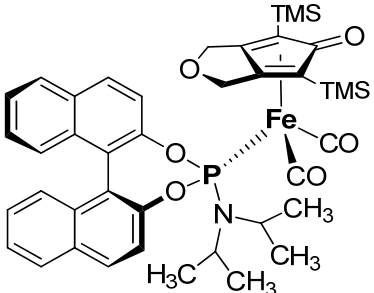
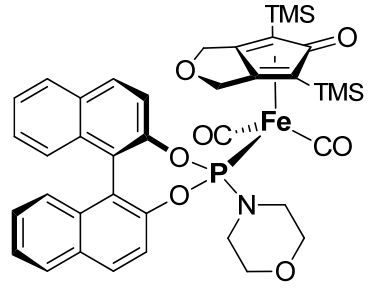
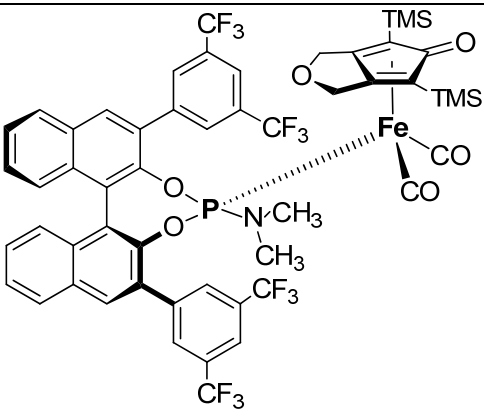
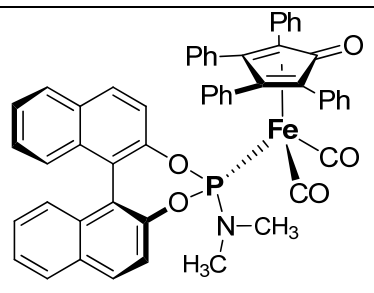
Bei den Transferhydrierungsexperimenten wurden anstatt des Glasautoklavengefäßes Schraubdeckelgläschen als Reaktionsgefäße verwendet, welche unter Inertgas in der Glovebox gefüllt, dann ausgeschleust und analog zu den unter Wasserstoffüberdruck durchgeführten Reaktionen unter Rühren bei Raumtemperatur bestrahlt wurden.

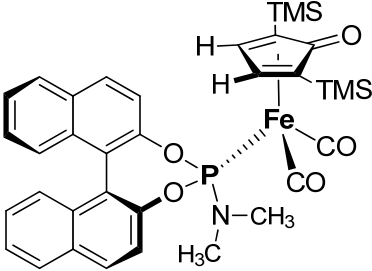
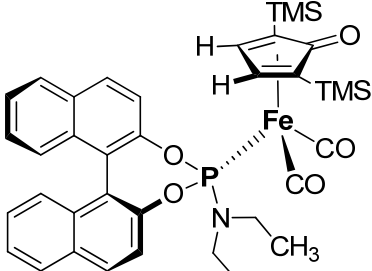
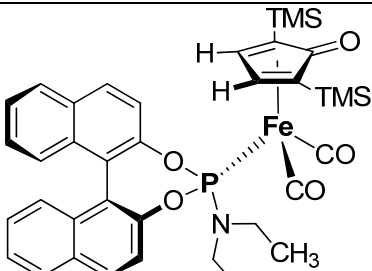
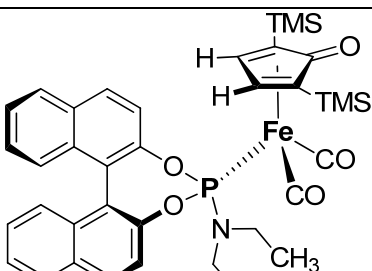
Tab. 6 Ergebnisse der mit chiralen Präkatalysatoren durchgeführten Hydrierungen von Acetophenon **11**. ^[1]: (*R/S*) gibt die Konfiguration des Binaphthylsystems an; ^[2]: berechnet aus dem Integral der für Acetophenon **11** detektierten Fläche im Gaschromatogramm, bezogen auf das Integral der detektierten Fläche von Dodecan; ^[3]: berechnet aus der Summe der Integrale der für (*R*)- und (*S*)-1-Phenylethanol (*R/S*)-**12** detektierten Flächen im Gaschromatogramm, bezogen auf das Integral der detektierten Fläche von Dodecan als Standard. ^[4]: $ee = \{[(S)\text{-}\mathbf{12}] - [(R)\text{-}\mathbf{12}]\} / \{[(S)\text{-}\mathbf{12}] + [(R)\text{-}\mathbf{12}]\} \cdot 100\%$, d.h. bei negativem *ee* wurde bevorzugt (*R*)-**12** gebildet.

Nr.	Präkatalysator	Bemerkungen ^[1]	Umsatz [%] ^[2] (Ausbeute [%]) ^[3]	<i>ee</i> [%] ^[4]
(1) VDH299	 (<i>R</i>)- 129	(<i>R</i>)	43 (36)	-32
(2) VDH331	 (<i>R</i>)- 129	(<i>R</i>) Transferhydrierung in 2-Propanol, 3d @ hv	28 (12)	~0

Nr.	Präkatalysator	Bemerkungen ^[1]	Umsatz [%] ^[2] (Ausbeute [%] ^[3])	ee [%] ^[4]
(3) VDH302	 <p>(R)-129</p>	(R) Lösungsmittel: <i>n</i> -Butylacetat.	35 (27)	-47
(4) VDH300	 <p>(S)-129</p>	(S)	26 (18)	+31
(5) VDH350	 <p>(S)-130</p>	(S)	80 (68)	~0
(6) SRE062	 <p>(S)-135</p>	(S)	n.b. (74) ^[SRE]	-14 ^[SRE]

Nr.	Präkatalysator	Bemerkungen ^[1]	Umsatz [%] ^[2] (Ausbeute [%] ^[3])	ee [%] ^[4]
(7) VDH333	 <p>(S)-18</p>	(S)	17 (5)	-29
(8) VDH337	 <p>(S)-134</p>	(S)	3 (3)	+17
(9) VDH333	 <p>(S)-18</p>	(S) Transferhydrierung in 2-Propanol, 3d @ hv	3 (2)	~0
(10) VDH349	 <p>(S)-131</p>	(S)	37 (35)	+16

Nr.	Präkatalysator	Bemerkungen ^[1]	Umsatz [%] ^[2] (Ausbeute [%] ^[3])	ee [%] ^[4]
(11) VDH356	 <p>(S)-132</p>	(S)	39 (13)	-7
(12) VDH357	 <p>(R)-133</p>	(R)	40 (39)	-15
(13) VDH305	 <p>(S)-137</p>	(S)	21 (21)	-18
(14) VDH385	 <p>(S)-16</p>	(S)	~2 (~2)	+62

Nr.	Präkatalysator	Bemerkungen ^[1]	Umsatz [%] ^[2] (Ausbeute [%] ^[3])	ee [%] ^[4]
(15) VDH367	 <p>(S)-138</p>	(S)	27 (23)	-14
(16) VDH369	 <p>(S)-17</p>	(S)	20 (15)	-24
(17) VDH370	 <p>(S)-17</p>	(S) 3h @ hv, dann sofort Aufarbeitung	16 (12)	-27
(18) VDH371	 <p>(S)-17</p>	(S) 3h @ hv, dann 117 h ohne Bestrahlung	27 (16)	-19

8.7 Ergebnisse von DFT-Studien der Reaktionsmechanismen

8.7.1 Wasserstoffmolekül



$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -3094.26 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -3100.58 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -3094.55 \text{ [kJ/mol]}$$

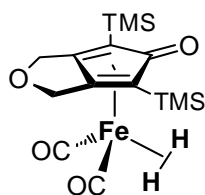
$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -3086.57 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -3097.31 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -3089.32 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	0,000000	0,000000	0.371397
H	0,000000	0,000000	-0.371397

8.7.2 Nicht-klassischer Diwasserstoffkomplex 19



19

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -4174396.25 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -4173620.65 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -4174411.14 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -4174338.60 \text{ [kJ/mol]}$$

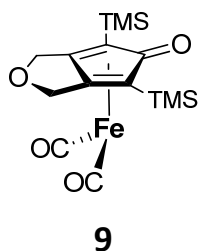
$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -4175172.27 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -4175099.73 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	0,002000	-0,847706	-0,841193
C	0,000000	1,400880	0,044274
C	-1,202177	0,532853	0,314382
C	-0,713351	-0,562839	1,085136
C	0,713345	-0,562839	1,085139
C	1,202175	0,532853	0,314388
C	-1,304084	-2,012377	-1,222296
C	1,304090	-2,012377	-1,222288
O	0,001000	2,533883	-0,436144
Si	-2,962573	1,166043	0,035822
Si	2,962573	1,166043	0,035838
O	-2,160341	-2,758653	-1,416277
O	2,160348	-2,758653	-1,416266

C	-3,209790	2,674813	1,147177
C	-4,202747	-0,189187	0,498550
C	-3,168079	1,658653	-1,775353
C	3,209784	2,674813	1,147195
C	4,202744	-0,189187	0,498573
C	3,168089	1,658653	-1,775336
H	-3,126082	2,414213	2,208007
H	-4,197199	3,123975	0,991255
H	-2,450426	3,430257	0,923564
H	-4,115195	-0,480767	1,551276
H	-4,082613	-1,089654	-0,112691
H	-5,226607	0,172253	0,348578
H	-3,110263	0,791399	-2,442572
H	-2,381133	2,364876	-2,058078
H	-4,136396	2,142772	-1,945038
H	4,197194	3,123975	0,991278
H	3,126070	2,414212	2,208024
H	2,450421	3,430257	0,923578
H	5,226605	0,172253	0,348606
H	4,082614	-1,089654	-0,112669
H	4,115187	-0,480768	1,551298
H	4,136406	2,142773	-1,945016
H	2,381144	2,364877	-2,058064
H	3,110276	0,791400	-2,442555
C	-1,174870	-1,638575	2,031340
O	-0,006000	-2,432677	2,257523
H	-1,962985	-2,295779	1,657174
H	-1,524605	-1,180542	2,972332
C	1,174859	-1,638575	2,031347
H	1,524589	-1,180542	2,972340
H	1,962976	-2,295780	1,657185
H	0,406713	-0,015704	-2,222044
H	-0,406701	-0,015704	-2,222047

8.7.3 Eisendicarbonylkomplex 9



$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -4171240.97 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -4170511.77 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -4171254.77 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -4171181.98 \text{ [kJ/mol]}$$

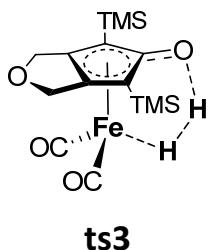
$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -4172011.28 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -4171938.50 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	0,000001	-0,743160	-0,821985
C	0,000000	1,282932	-0,019187
C	-1,212030	0,513305	0,403240
C	-0,715182	-0,586333	1,146941
C	0,715182	-0,586333	1,146942
C	1,212029	0,513305	0,403241
C	-1,311279	-1,798675	-1,414580
C	1,311280	-1,798677	-1,414577
O	0,000000	2,236163	-0,821971
Si	-2,975175	1,126627	0,090907
Si	2,975175	1,126628	0,090907
O	-2,176931	-2,499602	-1,714502
O	2,176931	-2,499605	-1,714497
C	-3,173952	2,763442	1,014346
C	-4,190312	-0,159752	0,765878
C	-3,254403	1,388471	-1,757049
C	3,173952	2,763443	1,014346
C	4,190312	-0,159751	0,765878
C	3,254402	1,388471	-1,757048
H	-3,033487	2,639614	2,093636
H	-4,171278	3,188211	0,853590
H	-2,435568	3,489069	0,658837
H	-4,053354	-0,331776	1,839346
H	-4,093982	-1,122393	0,252106
H	-5,221411	0,182717	0,622060
H	-3,230383	0,444297	-2,311555
H	-2,478429	2,044183	-2,162908
H	-4,229058	1,855136	-1,940105
H	4,171277	3,188212	0,853589
H	3,033486	2,639616	2,093636
H	2,435568	3,489070	0,658836
H	5,221411	0,182721	0,622062
H	4,093984	-1,122391	0,252104

H	4,053353	-0,331777	1,839346
H	4,229056	1,855137	-1,940105
H	2,478426	2,044181	-2,162908
H	3,230383	0,444296	-2,311553
C	-1,176172	-1,715354	2,024856
O	0,000000	-2,514687	2,220904
H	-1,954742	-2,352147	1,598326
H	-1,544543	-1,317129	2,985789
C	1,176172	-1,715353	2,024857
H	1,544542	-1,317128	2,985791
H	1,954743	-2,352145	1,598328

8.7.4 Übergangszustand ts3 für die Wasserstoffspaltung



$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -4174294.66 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -4173528.22 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -4174308.31 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -4174236.77 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -4175065.69 \text{ [kJ/mol]}$$

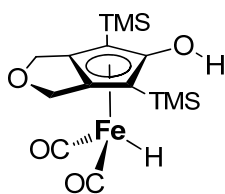
$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -4174994.15 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\text{NIMAG} = -1595 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	0,838393	-0,676621	0,000047
C	-1,232652	-0,194587	0,000024
C	-0,595088	0,352755	1,202664
C	0,398528	1,271724	0,707287
C	0,398523	1,271634	-0,707437
C	-0,595100	0,352604	-1,202690
C	1,978584	-1,038230	1,337405
C	1,978550	-1,038423	-1,337288
O	-1,972322	-1,274456	0,000096
Si	-1,183519	-0,017923	2,964884
Si	-1,183552	-0,018295	-2,964857
O	2,684254	-1,242290	2,223161
O	2,684200	-1,242611	-2,223030
H	-0,733843	-1,943920	0,000147
C	-2,955162	0,624671	3,103995
C	-0,052179	0,909037	4,168827
C	-1,139652	-1,868710	3,325926
C	-2,955207	0,624255	-3,104016
C	-0,052245	0,908543	-4,168925

C	-1,139656	-1,869123	-3,325682
H	-3,010634	1,704265	2,927024
H	-3,370280	0,427035	4,098729
H	-3,594746	0,128490	2,366889
H	-0,060383	1,990542	3,992977
H	0,985102	0,562289	4,104987
H	-0,384634	0,746363	5,200350
H	-0,118351	-2,262933	3,309557
H	-1,726188	-2,408637	2,577325
H	-1,563855	-2,079916	4,314295
H	-3,370338	0,426494	-4,098720
H	-3,010693	1,703868	-2,927172
H	-3,594771	0,128151	-2,366840
H	-0,384714	0,745748	-5,200424
H	0,985043	0,561818	-4,105063
H	-0,060460	1,990069	-3,993197
H	-1,563867	-2,080452	-4,314021
H	-1,726175	-2,408973	-2,577011
H	-0,118348	-2,263325	-3,309277
H	0,165579	-2,230961	0,000172
C	1,361405	2,327531	1,175836
O	2,118691	2,653059	-0,000170
H	2,060468	2,018959	1,956726
H	0,806289	3,208835	1,540686
C	1,361395	2,327382	-1,176128
H	0,806275	3,208640	-1,541083
H	2,060451	2,018713	-1,956986

8.7.5 Eisenhydriddicarbonylkomplex 10



10

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -4174446.30 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -4173663.24 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -4174459.61 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -4174386.51 \text{ [kJ/mol]}$$

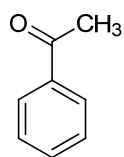
$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -4175216.72 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -4175143.62 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	0,003329	-0,855413	-0,793536
C	0,007872	1,188424	-0,099066
C	-1,202624	0,534113	0,333016

C	-0,723412	-0,541851	1,174191
C	0,680249	-0,544379	1,200911
C	1,190304	0,528607	0,374995
C	-1,238578	-1,977650	-1,331694
C	1,340972	-1,819622	-1,401694
O	0,089736	2,327403	-0,841083
Si	-2,977105	1,119037	0,062078
Si	2,972665	1,111267	0,102613
O	-2,070942	-2,691168	-1,698968
O	2,236652	-2,422436	-1,814745
H	-0,689179	2,397697	-1,409146
C	-3,359401	2,469473	1,331505
C	-4,169009	-0,327520	0,288693
C	-3,170197	1,836472	-1,683557
C	3,205182	2,717114	1,076015
C	4,137367	-0,221138	0,771762
C	3,304295	1,411140	-1,729575
H	-3,280060	2,088498	2,355422
H	-4,376001	2,857317	1,199682
H	-2,666301	3,312583	1,238742
H	-4,093568	-0,763239	1,290801
H	-3,992071	-1,124405	-0,439672
H	-5,201965	0,016200	0,162365
H	-2,777516	1,158855	-2,448853
H	-2,689873	2,815980	-1,804287
H	-4,233114	1,995035	-1,899268
H	4,224321	3,102945	0,959154
H	3,025700	2,569357	2,146523
H	2,512175	3,488033	0,723556
H	5,179590	0,094128	0,647297
H	4,017840	-1,170112	0,238712
H	3,980607	-0,407602	1,839866
H	4,308723	1,823954	-1,878221
H	2,579760	2,119397	-2,141495
H	3,232959	0,482861	-2,304793
H	-0,055649	-0,284087	-2,174615
C	-1,223616	-1,592185	2,127955
O	-0,049530	-2,356775	2,444556
H	-1,974391	-2,275919	1,722606
H	0,806289	3,208835	1,540686
C	1,361395	2,327382	-1,176128
H	0,806275	3,208640	-1,541083
H	2,060451	2,018713	-1,956986

8.7.6 Acetophenon 11

**11**

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -1010576.36 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -1010299.63 \text{ [kJ/mol]}$$

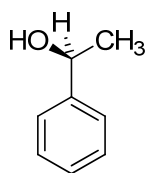
$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -1010589.69 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -1010574.37 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -1010837.91 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -1010822.59 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	-2,310579	2,248443	-0,000001
C	-1,825214	1,277025	-0,000001
H	-3,676668	0,175084	0,000002
C	-2,592346	0,111028	0,000001
C	-1,965032	-1,138510	0,000001
H	-2,561566	-2,046029	0,000002
H	-0,065362	-2,176229	0,000000
C	-0,576462	-1,219477	0,000000
C	0,204982	-0,053283	-0,000001
C	-0,432916	1,196063	-0,000002
H	0,152190	2,109919	-0,000004
C	1,697666	-0,202858	0,000000
O	2,212078	-1,311105	-0,000002
C	2,561701	1,047185	0,000002
H	2,360896	1,664438	0,882495
H	2,360890	1,664447	-0,882483
H	3,609303	0,745726	-0,000002

8.7.7 (*S*)-1-Phenylethanol 12**(*S*)-12**

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -1013728.27 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -1013391.16 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -1013746.19 \text{ [kJ/mol]}$$

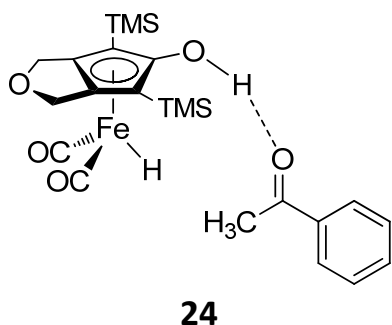
$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -1013732.40 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -1014002.53 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -1013988.74 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	-2,740803	-1,934745	-0,370967
C	-2,087501	-1,082009	-0,209069
C	-2,627675	0,158413	0,134988
C	-0,707569	-1,226497	-0,356316
C	-1,779790	1,250244	0,330646
H	-3,702021	0,274319	0,244660
C	0,150778	-0,139356	-0,154841
H	-0,292174	-2,192832	-0,634077
C	-0,399965	1,102090	0,187578
H	-2,193871	2,219486	0,594344
C	1,658639	-0,308644	-0,277801
H	0,264319	1,948739	0,331378
H	1,853816	-1,151780	-0,961365
O	2,294860	0,872514	-0,767225
H	1,863191	1,111769	-1,598647
C	2,317168	-0,618021	1,066975
H	1,917311	-1,544207	1,488967
H	3,398093	-0,724057	0,937367
H	2,128747	0,195870	1,773182

8.7.8 Komplex 24 zwischen Acetophenon und Eisenhydriddicarbonylkomplex



$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -5185041.98 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -5183933.93 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5185061.09 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5184971.37 \text{ [kJ/mol]}$$

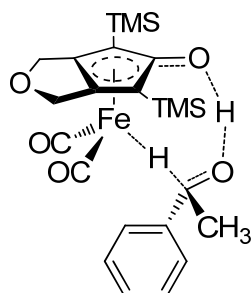
$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5186073.47 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5185983.75 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	-1,457804	0,124762	1,133145
C	-0,903831	-0,119724	-0,957273
C	-2,136965	-0,815685	-0,690279
C	-3,049129	0,219807	-0,264466
C	-2,380523	1,453771	-0,231367
C	-0,999839	1,289185	-0,640305
C	-2,139620	-1,045956	2,247406
C	-1,077131	1,311941	2,371392
O	0,146934	-0,782205	-1,483491
Si	-2,482474	-2,635089	-1,068953
Si	0,248449	2,676822	-0,983736
O	-2,568507	-1,847869	2,963315
O	-0,806106	2,101765	3,172101
C	-2,498747	-2,844759	-2,949869
C	-4,180986	-3,079012	-0,360190
C	-1,164664	-3,758879	-0,317188
C	1,065816	2,355750	-2,659954
C	-0,717244	4,304142	-1,076219
C	1,568447	2,832726	0,357454
H	-3,273271	-2,226218	-3,416384
H	-2,690328	-3,886835	-3,230513
H	-1,534346	-2,551611	-3,377231
H	-4,980299	-2,466142	-0,791044
H	-4,210231	-2,959882	0,727953
H	-4,419649	-4,125594	-0,581605
H	-1,129347	-3,660293	0,772321
H	-0,177768	-3,507976	-0,715993
H	-1,371218	-4,808865	-0,554926
H	1,711233	3,199497	-2,930965
H	0,318781	2,239853	-3,452446
H	1,685720	1,455141	-2,646801
H	-0,036445	5,123289	-1,334825

H	-1,184911	4,563200	-0,120405
H	-1,501083	4,275863	-1,840568
H	2,244214	3,664911	0,126204
H	2,169484	1,922323	0,426224
H	1,125164	3,023881	1,339316
C	-4,502197	0,450161	0,044356
O	-4,537601	1,797032	0,545116
H	-4,931431	-0,205969	0,805855
H	-5,114910	0,362110	-0,869740
C	-3,382128	2,527238	0,102305
H	-3,623337	3,126494	-0,791603
H	-3,090107	3,213045	0,902363
H	7,584772	-1,980375	1,722999
C	6,990228	-1,351966	1,066939
C	7,594515	-0,316300	0,351086
C	5,621075	-1,580243	0,940455
C	6,828040	0,493727	-0,492851
H	8,661693	-0,139933	0,450516
C	4,843099	-0,771347	0,095956
H	5,162638	-2,386925	1,502532
C	5,461524	0,268467	-0,619607
H	7,298835	1,298729	-1,049093
C	3,376571	-0,977284	-0,069446
H	4,848800	0,884750	-1,268210
H	-0,140293	-0,507505	1,457312
O	2,733765	-0,222806	-0,804395
H	1,020235	-0,426696	-1,203090
C	2,690376	-2,104392	0,668187
H	2,794830	-1,970568	1,750391
H	1,630922	-2,116978	0,414922
H	3,142897	-3,068317	0,412126

8.7.9 Übergangszustand ts4 für die Wasserstoffübertragung auf Acetophenon



ts4

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -5184963.40 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -5183846.85 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5184980.93 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5184900.52 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5185985.87 \text{ [kJ/mol]}$$

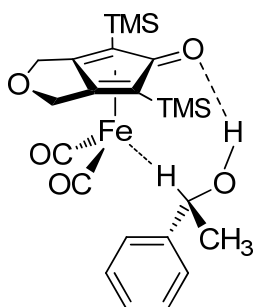
$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5185905.45 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\text{NIMAG} = -635 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	0,471656	0,050201	-0,967997
C	0,678948	0,263448	1,203129
C	1,970531	-0,018455	0,588653
C	2,186181	1,078896	-0,315484
C	1,076685	1,953287	-0,285333
C	0,083471	1,467464	0,631801
C	1,371499	-0,966014	-2,107285
C	-0,639145	0,691502	-2,192943
O	0,095864	-0,492952	2,109041
Si	3,200038	-1,347247	1,170018
Si	-1,451619	2,408597	1,245898
O	1,998850	-1,609103	-2,831062
O	-1,330248	1,135152	-3,002355
C	3,343880	-1,172633	3,045320
C	4,868798	-0,975172	0,353355
C	2,653133	-3,090120	0,706134
C	-2,201626	1,569132	2,754853
C	-0,833623	4,134491	1,736076
C	-2,746986	2,590038	-0,117845
H	3,749367	-0,194344	3,326034
H	4,003715	-1,941230	3,463067
H	2,359252	-1,272929	3,511283
H	5,237968	0,026178	0,600513
H	4,820884	-1,060794	-0,737888
H	5,620797	-1,693209	0,699984
H	2,717873	-3,248733	-0,376015
H	1,620612	-3,275534	1,016315
H	3,301690	-3,831101	1,187919
H	-2,988516	2,205131	3,177603
H	-1,450317	1,387951	3,528026

H	-2,645594	0,605234	2,494978
H	-1,657650	4,732288	2,142362
H	-0,420830	4,687353	0,884898
H	-0,056388	4,077316	2,505987
H	-3,576737	3,210703	0,240499
H	-3,160817	1,620318	-0,411249
H	-2,343648	3,069696	-1,015844
C	3,244988	1,694175	-1,190366
O	2,548525	2,737052	-1,892122
H	3,694118	1,029184	-1,931924
H	4,054796	2,115406	-0,571340
C	1,396595	3,149227	-1,139793
H	1,636726	4,017487	-0,503317
H	0,618781	3,448562	-1,847463
H	-5,111061	-0,752217	-2,238575
C	-4,624585	-1,035824	-1,309691
C	-5,338041	-1,010729	-0,107803
C	-3,286323	-1,427216	-1,321006
C	-4,703806	-1,379080	1,079630
H	-6,381548	-0,709240	-0,100001
C	-2,639939	-1,792582	-0,131218
H	-2,744919	-1,438230	-2,262122
C	-3,362618	-1,766315	1,068351
H	-5,253935	-1,370392	2,016376
C	-1,200416	-2,293416	-0,098947
H	-2,860271	-2,070267	1,979959
H	-0,543880	-1,191214	-0,651464
O	-0,687042	-2,520972	1,069222
H	-0,279835	-1,442075	1,710084
C	-0,858566	-3,339527	-1,164655
H	-1,141313	-3,030561	-2,173079
H	0,208458	-3,562725	-1,135222
H	-1,410511	-4,253002	-0,916670

8.7.10 Komplex 25 zwischen 1-Phenylethanol und dehydrogeniertem Eisendi-carbonylkomplex

**25**

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -5184996.78 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -5183869.20 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5185014.34 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5184930.85 \text{ [kJ/mol]}$$

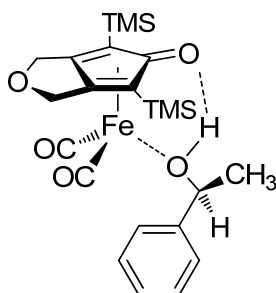
$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5186023.50 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5185940.01 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	0,491140	0,107879	-0,966383
C	0,719070	0,247316	1,289462
C	1,952440	-0,227655	0,598141
C	2,322536	0,836511	-0,275798
C	1,343318	1,869068	-0,242740
C	0,292316	1,524233	0,655987
C	1,271915	-0,924818	-2,195420
C	-0,543906	0,981333	-2,125355
O	0,050769	-0,397576	2,137558
Si	2,990721	-1,724959	1,140920
Si	-1,101884	2,625322	1,315228
O	1,845634	-1,550129	-2,975493
O	-1,162934	1,611495	-2,866746
C	3,029701	-1,716412	3,028545
C	4,744517	-1,486259	0,460095
C	2,306018	-3,359953	0,498084
C	-2,724405	1,694418	1,509923
C	-0,523157	3,256377	3,003342
C	-1,326196	4,086975	0,129911
H	3,540118	-0,826238	3,412603
H	3,554942	-2,596788	3,415415
H	2,011157	-1,714062	3,426312
H	5,198467	-0,549837	0,802429
H	4,770008	-1,496487	-0,635259
H	5,388972	-2,303672	0,803526
H	2,376167	-3,418728	-0,593866
H	1,257563	-3,487490	0,781274
H	2,882191	-4,196749	0,910136
H	-3,467490	2,334638	1,999762

H	-2,582290	0,803365	2,126685
H	-3,140183	1,373720	0,550262
H	-1,277745	3,907691	3,459045
H	0,408509	3,827772	2,927730
H	-0,348204	2,416607	3,683663
H	-2,123329	4,744059	0,496251
H	-1,611007	3,760634	-0,876056
H	-0,420103	4,697088	0,045245
C	3,465875	1,311503	-1,130736
O	2,935293	2,451479	-1,823777
H	3,829015	0,600286	-1,876140
H	4,315586	1,602621	-0,490894
C	1,849086	3,016003	-1,073712
H	2,207319	3,826189	-0,415679
H	1,132441	3,441413	-1,779704
H	-5,259915	-0,068792	-2,106497
C	-4,821327	-0,581557	-1,255057
C	-5,597044	-0,857978	-0,125772
C	-3,480676	-0,963786	-1,291864
C	-5,021925	-1,518061	0,960297
H	-6,641228	-0,560349	-0,095377
C	-2,894987	-1,621755	-0,201515
H	-2,889077	-0,746021	-2,177523
C	-3,678431	-1,897884	0,923667
H	-5,618556	-1,738725	1,841029
C	-1,444904	-2,097052	-0,254483
H	-3,224137	-2,415333	1,761268
H	-0,821179	-1,192293	-0,620338
O	-0,958905	-2,540885	0,965965
H	-0,691140	-1,770466	1,533572
C	-1,246006	-3,204012	-1,293382
H	-1,590038	-2,889907	-2,282126
H	-0,193586	-3,490223	-1,348939
H	-1,828416	-4,078273	-0,987695

8.7.11 Komplex 26 zwischen 1-Phenylethanol und dehydrogeniertem Eisendi-carbonylkomplex

**26**

$$E_{\text{(RB+HF-LYP; Gasphase)}} = -5185069.05 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{\text{(298.15 K, Gasphase)}} = -5183940.79 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{\text{(RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p))}} = -5185086.83 \text{ [kJ/mol]}$$

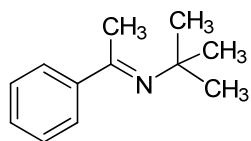
$$G_{\text{(Toluol, 6-31g(d,p))}} = -5184998.74 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{\text{(RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p))}} = -5186093.81 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{\text{(Toluol, 6-311++g(d,p))}} = -5186005.73 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	-0,039816	-0,001355	0,605895
C	-1,577794	0,158768	-1,040269
C	-1,826473	-0,983333	-0,132263
C	-2,022491	-0,406769	1,165454
C	-1,821172	0,995123	1,110494
C	-1,471851	1,390504	-0,219073
C	0,577813	-1,411074	1,507883
C	0,950311	1,199425	1,488520
O	-1,242389	0,064999	-2,260139
Si	-2,176436	-2,737236	-0,735653
Si	-1,228967	3,114055	-0,953658
O	0,891380	-2,334699	2,124308
O	1,510507	2,004867	2,092550
C	-3,689058	-2,652762	-1,866555
C	-2,540951	-3,837101	0,763629
C	-0,718191	-3,459430	-1,696813
C	0,415128	3,254403	-1,873133
C	-2,657335	3,425523	-2,152196
C	-1,269557	4,381773	0,454660
H	-4,572393	-2,288766	-1,330568
H	-3,932162	-3,636948	-2,282927
H	-3,495702	-1,968270	-2,698591
H	-3,406115	-3,480782	1,333641
H	-1,686159	-3,894045	1,446481
H	-2,766680	-4,858973	0,437860
H	0,153731	-3,615976	-1,052796
H	-0,433097	-2,792154	-2,515557
H	-0,986736	-4,429533	-2,130540
H	0,501433	4,233573	-2,358194
H	0,490279	2,483280	-2,644690

H	1,264949	3,139145	-1,192630
H	-2,558105	4,398253	-2,647202
H	-3,625187	3,408147	-1,639254
H	-2,671629	2,649195	-2,923630
H	-1,155967	5,395674	0,054127
H	-0,456662	4,222647	1,171699
H	-2,216731	4,355383	1,004858
C	-2,525398	-0,752575	2,540798
O	-2,259174	0,427217	3,315596
H	-2,032062	-1,596792	3,028273
H	-3,608766	-0,960248	2,506267
C	-2,184687	1,572101	2,451704
H	-3,162769	2,079371	2,389863
H	-1,463863	2,273271	2,878697
H	5,719660	-2,099550	1,397973
C	5,197105	-1,314866	0,858595
C	5,651461	0,002615	0,922201
C	4,061656	-1,626758	0,107181
C	4,968063	1,005636	0,229016
H	6,530860	0,248724	1,510202
C	3,373454	-0,629549	-0,592499
H	3,706564	-2,653749	0,066458
C	3,839045	0,691468	-0,526191
H	5,315664	2,033649	0,277442
C	2,171530	-0,984816	-1,442822
H	3,306112	1,472198	-1,060709
H	1,855085	-2,006937	-1,200386
O	1,087730	-0,079929	-1,127012
H	0,373065	-0,094294	-1,832864
C	2,465146	-0,897879	-2,942815
H	3,272878	-1,586959	-3,205604
H	1,579521	-1,166163	-3,528317
H	2,772896	0,115171	-3,217761

8.7.12 2,2-Dimethyl-*N*-(α -methyl-benzyliden)-propylamin 14**14**

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -1371259.34 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -1370674.92 \text{ [kJ/mol]}$$

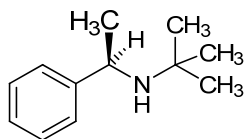
$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -1371267.05 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -1371238.59 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -1371565.03 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -1371536.57 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
C	-2,497830	-0,296312	0,000000
C	-3,033141	0,384162	-1,278657
H	-4,122419	0,282503	-1,328385
H	-2,797604	1,449412	-1,327938
H	-2,608468	-0,096935	-2,165230
C	-2,985223	-1,761162	-0,000001
H	-4,079255	-1,815631	-0,000030
H	-2,609682	-2,285458	-0,883670
H	-2,609731	-2,285446	0,883697
C	-3,033136	0,384158	1,278662
H	-2,797594	1,449406	1,327949
H	-4,122414	0,282504	1,328391
H	-2,608464	-0,096946	2,165232
N	-1,025518	-0,389264	-0,000003
C	-0,182363	0,571661	-0,000003
H	-1,521924	2,299161	0,000006
C	-0,461724	2,067237	0,000001
H	-0,010877	2,537346	-0,880777
H	-0,010869	2,537343	0,880777
H	2,074683	2,192985	0,000002
C	2,303102	1,133076	0,000001
C	1,271455	0,180895	-0,000002
C	1,625930	-1,179816	-0,000003
H	0,826295	-1,911239	-0,000005
C	2,959851	-1,571634	-0,000002
H	3,210067	-2,628896	-0,000003
C	3,977397	-0,612592	0,000001
H	5,019554	-0,918903	0,000002
C	3,642977	0,740023	0,000002
H	4,423555	1,495455	0,000004

8.7.13 (*R*)-*N*-(1-Phenylethyl)-*tert*-butylamin 15**(*R*)-15**

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -1374457.16 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -1373809.87 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -1374465.46 \text{ [kJ/mol]}$$

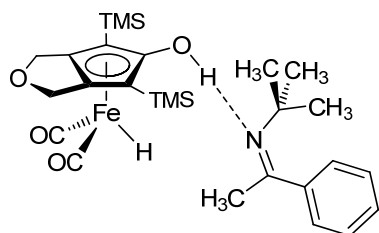
$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -1374435.62 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -1374768.46 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -1374738.62 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H	-1,659001	1,199986	1,920852
H	-3,868941	0,085302	1,923853
C	-3,194471	-0,056172	1,083825
C	-1,947401	0,570848	1,080943
C	-3,569778	-0,868664	0,013130
H	-4,537790	-1,361535	0,013779
C	-2,688655	-1,048919	-1,055302
H	-2,971545	-1,684031	-1,890535
C	-1,443058	-0,420688	-1,054436
H	-0,742789	-0,569762	-1,869958
C	-1,058181	0,398124	0,013681
C	0,271025	1,153132	-0,007544
H	0,531358	1,385266	1,038392
H	-0,740918	3,065409	-0,300009
C	0,086276	2,498127	-0,734095
H	0,995011	3,107665	-0,664523
H	-0,139290	2,327659	-1,792195
N	1,336264	0,396031	-0,679145
H	1,921630	1,045559	-1,197550
H	0,738148	-1,092855	1,608620
H	2,084828	-2,218205	1,401070
C	1,412948	-1,535598	0,870508
H	0,807333	-2,116945	0,170560
C	2,232037	-0,468133	0,127583
C	3,079059	0,338618	1,138828
H	2,452721	0,856752	1,871992
H	3,757949	-0,316745	1,695273
H	3,688779	1,089800	0,623080
C	3,170569	-1,158410	-0,877287
H	3,868092	-1,829021	-0,365308
H	3,765526	-0,421290	-1,430409
H	2,592829	-1,738818	-1,601979

8.7.14 Komplex 27 zwischen dem Imin und dem Eisenhydriddicarbonylkomplex

**27**

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -5545700.75 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -5544278.22 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5545717.29 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5545614.73 \text{ [kJ/mol]}$$

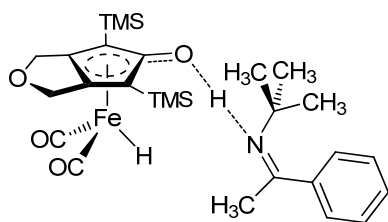
$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5546789.56 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5546687.00 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	-2,079363	0,048281	-1,213314
C	-1,221621	0,082205	0,787157
C	-2,168367	1,159667	0,635869
C	-3,423876	0,503100	0,364451
C	-3,226945	-0,884573	0,296157
C	-1,831657	-1,205180	0,531974
C	-2,525044	1,350544	-2,303041
C	-2,183654	-1,219182	-2,425003
O	0,035005	0,358539	1,201484
Si	-1,799304	2,988148	0,944539
Si	-1,133602	-2,952423	0,736161
O	-2,790368	2,230181	-3,006048
O	-2,217591	-2,071586	-3,206966
C	-1,473666	3,215926	2,795289
C	-3,319913	3,996523	0,438617
C	-0,296571	3,548727	-0,050803
C	-0,892442	-3,279315	2,585630
C	-2,396787	-4,188258	0,057885
C	0,493996	-3,198745	-0,187792
H	-2,344331	2,926449	3,393958
H	-1,239990	4,260588	3,030644
H	-0,628067	2,599242	3,116052
H	-4,211001	3,713231	1,009610
H	-3,547406	3,881204	-0,626317
H	-3,143034	5,062631	0,621594
H	-0,491620	3,492657	-1,126407
H	0,564731	2,911912	0,169513
H	-0,031571	4,584287	0,192060
H	-0,513130	-4,293649	2,755711
H	-1,838533	-3,183236	3,129591
H	-0,180846	-2,578062	3,031847
H	-2,002027	-5,205709	0,160901

H	-2,601722	-4,023733	-1,004847
H	-3,347886	-4,154949	0,599259
H	0,859014	-4,220021	-0,025633
H	1,275239	-2,508511	0,143046
H	0,355454	-3,062155	-1,265361
C	-4,894306	0,789153	0,242008
O	-5,453900	-0,462022	-0,190086
H	-5,165636	1,553456	-0,490892
H	-5,316053	1,084875	1,218234
C	-4,568201	-1,547856	0,127393
H	-4,881232	-2,038698	1,065347
H	-4,632846	-2,282666	-0,678682
H	7,502961	-1,363357	-2,096389
C	6,852628	-0,571885	-1,735152
C	7,327909	0,738064	-1,643178
C	5,540042	-0,868980	-1,368856
C	6,481189	1,750170	-1,188639
H	8,348913	0,969442	-1,931882
C	4,692593	0,136569	-0,882200
H	5,174962	-1,889589	-1,445938
C	5,169310	1,453117	-0,814430
H	6,838772	2,774008	-1,127763
C	3,253826	-0,173933	-0,553981
H	4,510846	2,247271	-0,474953
H	-0,689424	0,272063	-1,707957
N	2,709706	-0,334641	0,594333
H	0,784395	-0,152073	0,806938
C	2,387100	-0,270921	-1,790193
H	2,752447	-1,073322	-2,442615
H	1,341259	-0,453808	-1,543141
H	2,459087	0,655970	-2,370983
C	3,386327	-0,268592	1,921256
C	4,832179	-0,801980	1,974362
H	4,899700	-1,799803	1,529190
H	5,548830	-0,152321	1,472917
H	5,136539	-0,885350	3,022933
C	2,526158	-1,133525	2,866099
H	1,496851	-0,768929	2,895125
H	2,516985	-2,177093	2,534867
H	2,932145	-1,104165	3,882164
C	3,332676	1,197032	2,398536
H	3,977779	1,835149	1,788380
H	2,309830	1,580099	2,345307
H	3,673321	1,265548	3,437060

8.7.15 Übergangszustand ts5 der Protonierung des Imins



ts5

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -5545675.66 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -5544261.93 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5545698.95 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5545601.65 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5546771.39 \text{ [kJ/mol]}$$

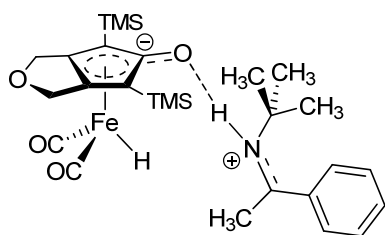
$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5546674.09 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\text{NIMAG} = -585 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	-2,125019	-0,036250	-1,219691
C	-1,049522	0,101874	0,776363
C	-2,002523	1,187078	0,559741
C	-3,289564	0,550292	0,425919
C	-3,128890	-0,844464	0,430286
C	-1,726120	-1,180312	0,581025
C	-2,693124	1,190926	-2,335862
C	-2,337157	-1,375824	-2,331643
O	0,192991	0,317678	1,112368
Si	-1,575212	3,010293	0,721371
Si	-1,042045	-2,914467	0,824003
O	-3,039968	2,023288	-3,063596
O	-2,439149	-2,273327	-3,058595
C	-1,176002	3,382243	2,537625
C	-3,066843	4,052736	0,192593
C	-0,083930	3,454001	-0,354292
C	-0,759013	-3,217633	2,674992
C	-2,305101	-4,183804	0,205491
C	0,579240	-3,204980	-0,111270
H	-2,046747	3,207881	3,179496
H	-0,863010	4,423616	2,676503
H	-0,369182	2,732371	2,891362
H	-3,948675	3,847129	0,809632
H	-3,336795	3,873172	-0,853176
H	-2,840561	5,120431	0,295683
H	-0,313934	3,320341	-1,416193
H	0,759614	2,802879	-0,107585
H	0,223390	4,494850	-0,199440
H	-0,353382	-4,220227	2,855134
H	-1,699328	-3,136217	3,231495
H	-0,061567	-2,490359	3,101258
H	-1,907902	-5,197069	0,337993

H	-2,529851	-4,054264	-0,857779
H	-3,247787	-4,131689	0,760399
H	0,917025	-4,237971	0,033562
H	1,377337	-2,542432	0,235332
H	0,443610	-3,043666	-1,185603
C	-4,759121	0,865826	0,420152
O	-5,385428	-0,395424	0,130578
H	-5,083681	1,586637	-0,335317
H	-5,080996	1,237701	1,408831
C	-4,492609	-1,481151	0,431263
H	-4,725524	-1,905976	1,423942
H	-4,649044	-2,262338	-0,317155
H	7,061835	-1,822544	-2,173495
C	6,523253	-0,946531	-1,824893
C	7,146398	0,302963	-1,817266
C	5,203531	-1,074948	-1,392262
C	6,444361	1,426571	-1,377296
H	8,171644	0,401894	-2,160671
C	4,506114	0,045098	-0,920024
H	4,719913	-2,047668	-1,406518
C	5,128011	1,301509	-0,931446
H	6,918775	2,403266	-1,382400
C	3,065541	-0,075191	-0,530581
H	4,581081	2,179182	-0,600037
H	-0,780749	0,163631	-1,848809
N	2,586777	-0,070668	0,664277
H	1,381307	-0,016963	0,779412
C	2,115238	-0,177060	-1,691034
H	2,348751	-1,078330	-2,270163
H	1,068140	-0,201272	-1,387221
H	2,275121	0,672404	-2,364192
C	3,283701	0,029134	1,990573
C	4,725940	-0,500332	2,014335
H	4,786405	-1,515038	1,610281
H	5,429246	0,131969	1,473643
H	5,049777	-0,540442	3,058869
C	2,437231	-0,810406	2,969420
H	1,398987	-0,474612	2,972188
H	2,461793	-1,869738	2,694757
H	2,848506	-0,712310	3,978114
C	3,230171	1,513014	2,404225
H	3,845748	2,130275	1,743150
H	2,201933	1,881971	2,374336
H	3,610570	1,623642	3,424347

8.7.16 Komplex 28 zwischen Iminiumion und deprotoniertem Eisenhydrid-dicarbonylkomplex

**28**

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -5545676.69 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -5544259.37 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5545703.50 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5545607.78 \text{ [kJ/mol]}$$

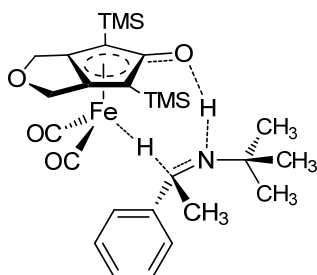
$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5546778.85 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5546683.12 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	-2,152548	0,044602	-1,213357
C	-1,068162	0,022173	0,809526
C	-1,899898	1,209702	0,594753
C	-3,248240	0,717141	0,438663
C	-3,239259	-0,687748	0,416062
C	-1,883416	-1,172194	0,560786
C	-2,553610	1,358189	-2,303017
C	-2,534360	-1,233419	-2,351381
O	0,176381	0,049632	1,155531
Si	-1,295784	2,972188	0,808950
Si	-1,320379	-2,953262	0,733129
O	-2,785565	2,245623	-3,012562
O	-2,751794	-2,095559	-3,096280
C	-0,891106	3,263855	2,639866
C	-2,656183	4,182034	0,282663
C	0,255070	3,297109	-0,228368
C	-1,003380	-3,342645	2,563203
C	-2,680343	-4,114359	0,105644
C	0,262183	-3,298119	-0,250836
H	-1,790284	3,182629	3,260780
H	-0,459590	4,257657	2,807197
H	-0,176900	2,514947	2,997439
H	-3,566948	4,055833	0,878595
H	-2,922906	4,057102	-0,771783
H	-2,320185	5,216769	0,418111
H	0,038432	3,190148	-1,296109
H	1,038550	2,578790	0,030621
H	0,643181	4,308129	-0,057591
H	-0,662316	-4,376021	2,697748
H	-1,916339	-3,215050	3,155437
H	-0,242781	-2,678061	2,984675

H	-2,361593	-5,158445	0,207138
H	-2,910171	-3,940189	-0,950249
H	-3,608654	-4,002489	0,676461
H	0,568232	-4,344859	-0,137975
H	1,086398	-2,666918	0,094524
H	0,107840	-3,102887	-1,316980
C	-4,676161	1,187486	0,439325
O	-5,433502	0,007117	0,121827
H	-4,920160	1,954948	-0,300426
H	-4,960257	1,569903	1,435843
C	-4,662682	-1,173790	0,402363
H	-4,942629	-1,590160	1,386509
H	-4,899068	-1,919947	-0,361047
H	7,002788	-1,792799	-2,447311
C	6,494723	-0,947923	-1,992610
C	7,150330	0,277947	-1,862259
C	5,180598	-1,091260	-1,548295
C	6,488384	1,362998	-1,284610
H	8,170226	0,389565	-2,217324
C	4,524742	-0,013399	-0,937790
H	4,671030	-2,044104	-1,659598
C	5,179967	1,221062	-0,821909
H	6,988171	2,322614	-1,194492
C	3,093345	-0,139398	-0,534475
H	4,663328	2,069393	-0,383291
H	-0,784137	0,071994	-1,829120
N	2,645187	-0,176931	0,674557
H	1,538924	-0,151537	0,781130
C	2,106136	-0,185638	-1,664008
H	2,316762	-1,062814	-2,287395
H	1,068798	-0,219429	-1,326685
H	2,250467	0,690860	-2,304864
C	3,336436	-0,184588	2,009744
C	4,778350	-0,708970	1,980630
H	4,840830	-1,684424	1,489881
H	5,477722	-0,028844	1,495376
H	5,104274	-0,838701	3,016915
C	2,484042	-1,110043	2,902613
H	1,441631	-0,786573	2,912940
H	2,524537	-2,143048	2,542891
H	2,881264	-1,088365	3,921290
C	3,274095	1,258104	2,546397
H	3,882792	1,934440	1,938916
H	2,243374	1,621070	2,553177
H	3,657832	1,282431	3,570727

8.7.17 Übergangszustand ts6 des Hydridtransfers auf das Iminiumion



ts6

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -5545605.88 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -5544173.13 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5545624.05 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5545531.21 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5546694.73 \text{ [kJ/mol]}$$

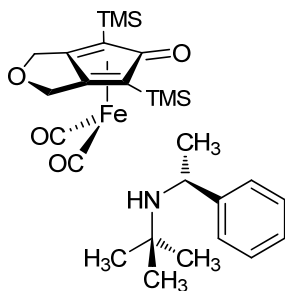
$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5546601.89 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\text{NIMAG} = -343 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	0,632277	-0,295042	-1,049778
C	1,307037	0,278968	1,060682
C	1,825832	-1,050082	0,631970
C	2,605602	-0,799970	-0,545676
C	2,535435	0,561615	-0,903769
C	1,706380	1,274164	0,030831
C	0,302215	-1,812561	-1,882023
C	0,115504	0,743118	-2,370130
O	0,570459	0,506619	2,070563
Si	2,073521	-2,586367	1,709923
Si	1,689543	3,153477	0,243209
O	0,090360	-2,819978	-2,410592
O	-0,212649	1,457365	-3,222028
C	3,930848	-2,656917	2,101165
C	1,606887	-4,176613	0,790205
C	1,161622	-2,466607	3,367027
C	1,999848	3,531449	2,070569
C	3,118173	3,876095	-0,776940
C	0,120492	4,034827	-0,346279
H	4,546814	-2,750830	1,200625
H	4,154747	-3,517064	2,743114
H	4,254058	-1,754348	2,631492
H	2,149020	-4,271811	-0,156937
H	0,537889	-4,223852	0,560680
H	1,854877	-5,053684	1,399547
H	0,172174	-2,933856	3,347972
H	1,034146	-1,417217	3,646755
H	1,743882	-2,972321	4,145449
H	1,834738	4,590870	2,297109
H	3,033518	3,289492	2,342480
H	1,346466	2,924216	2,702616
H	3,181019	4,956647	-0,602464

H	2,980604	3,731323	-1,854068
H	4,085240	3,444613	-0,498004
H	0,313254	5,112574	-0,409597
H	-0,719090	3,895685	0,338001
H	-0,189493	3,695359	-1,339984
C	3,598021	-1,476252	-1,453356
O	3,799101	-0,530993	-2,514571
H	3,268820	-2,419783	-1,897555
H	4,544717	-1,660654	-0,916943
C	3,486306	0,792170	-2,049337
H	4,398827	1,301191	-1,697369
H	3,084404	1,358790	-2,893360
H	-4,368714	-0,094764	-3,510823
C	-4,409849	-0,487882	-2,499432
C	-5,534832	-1,187849	-2,063294
C	-3,324749	-0,288949	-1,644350
C	-5,567297	-1,694839	-0,763558
H	-6,376796	-1,342263	-2,731419
C	-3,350119	-0,786770	-0,335833
H	-2,454598	0,252755	-1,990604
C	-4,481150	-1,504722	0,090553
H	-6,434616	-2,245875	-0,412085
C	-2,192428	-0,670925	0,624550
H	-4,517332	-1,912968	1,096018
H	-0,863952	-0,321955	-0,478624
N	-2,106629	0,294114	1,535793
H	-1,187691	0,286919	2,028174
C	-1,600072	-1,997794	1,053000
H	-1,392058	-2,634566	0,195174
H	-0,695092	-1,833949	1,630376
H	-2,334364	-2,502174	1,695477
C	-2,897837	1,549434	1,722656
C	-3,143456	2,317642	0,411653
H	-2,227120	2,404836	-0,174123
H	-3,905678	1,841897	-0,205819
H	-3,491542	3,327372	0,651301
C	-2,072078	2,410944	2,694531
H	-1,909627	1,884179	3,640540
H	-1,093044	2,651222	2,277748
H	-2,607954	3,339059	2,910311
C	-4,241206	1,189821	2,388813
H	-4,865965	0,580465	1,732238
H	-4,078981	0,645525	3,324263
H	-4,790136	2,108511	2,619831

8.7.18 Komplex 29 zwischen Amin und dehydrogeniertem Eisendicarbonylkomplex

**29**

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -5545675.34 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -5544262.53 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5545693.59 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-31g(d,p)})} = -5545574.97 \text{ [kJ/mol]}$$

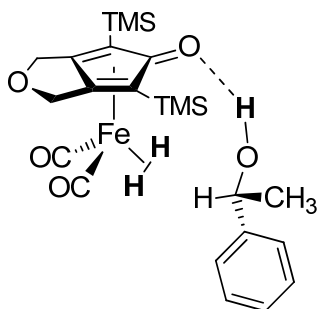
$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5546774.70 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5546656.08 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	1,284083	-0,055597	-0,636116
C	2,424160	-0,003718	1,228021
C	2,690121	-1,247882	0,439230
C	3,241420	-0,801130	-0,787779
C	3,259122	0,628300	-0,838869
C	2,719716	1,174310	0,352810
C	0,503798	-1,385201	-1,533065
C	0,544681	1,227546	-1,629671
O	1,805154	0,043217	2,308168
Si	2,469498	-2,986184	1,156274
Si	2,537555	2,962270	0,945879
O	0,071193	-2,260680	-2,147779
O	0,145258	2,070191	-2,309358
C	3,666496	-3,149913	2,609390
C	2,890784	-4,251489	-0,188314
C	0,693950	-3,222997	1,748883
C	0,769906	3,271484	1,532000
C	3,745867	3,208128	2,377863
C	2,970546	4,123924	-0,485528
H	4,708263	-3,033952	2,291223
H	3,570930	-4,129897	3,090415
H	3,455345	-2,382105	3,360408
H	3,918969	-4,140992	-0,550647
H	2,216669	-4,174260	-1,048303
H	2,794980	-5,268751	0,208051
H	-0,018237	-3,222379	0,916798
H	0,419854	-2,417404	2,436488
H	0,583775	-4,177039	2,276861
H	0,678801	4,265155	1,985359
H	0,492487	2,524504	2,281758
H	0,051335	3,215656	0,707270
H	3,670935	4,221815	2,787450

H	4,783363	3,050759	2,063561
H	3,526238	2,500322	3,183423
H	2,898733	5,167731	-0,159251
H	2,287657	4,001493	-1,333163
H	3,993119	3,967844	-0,846994
C	3,909216	-1,314799	-2,032117
O	3,977908	-0,169700	-2,895146
H	3,372896	-2,107790	-2,558380
H	4,920327	-1,684449	-1,789863
C	3,938399	1,035293	-2,116058
H	4,958546	1,396147	-1,899694
H	3,421395	1,801735	-2,698085
H	-4,173769	-3,749277	-1,856799
C	-4,542961	-3,059512	-1,102595
C	-5,755733	-3,308351	-0,458075
C	-3,804597	-1,917558	-0,785292
C	-6,222146	-2,406796	0,501784
H	-6,335044	-4,193570	-0,705343
C	-4,262191	-1,009544	0,177285
H	-2,862879	-1,728866	-1,297460
C	-5,481495	-1,266784	0,815970
H	-7,168002	-2,590736	1,004690
C	-3,405214	0,194353	0,569841
H	-5,844076	-0,550168	1,546059
H	-2,736991	0,410378	-0,282067
N	-4,213455	1,363339	0,937760
H	-3,753309	1,853049	1,700167
C	-2,508895	-0,179688	1,765642
H	-1,941105	-1,091233	1,561847
H	-1,797690	0,623821	1,990895
H	-3,123474	-0,359722	2,654391
C	-4,562700	2,366255	-0,096851
C	-3,318319	3,088917	-0,663864
H	-2,759178	3,585424	0,138315
H	-2,640035	2,396228	-1,172139
H	-3,605316	3,854402	-1,393249
C	-5,467131	3,396874	0,601970
H	-6,357342	2,909037	1,009009
H	-4,939529	3,885308	1,430536
H	-5,782487	4,178978	-0,096249
C	-5,343852	1,701677	-1,241991
H	-4,735962	0,969065	-1,780758
H	-6,228615	1,185505	-0,860335
H	-5,666093	2,460764	-1,962414

8.7.19 Komplex 20 zwischen 1-Phenylethanol und Eisenkomplex mit *side-on* gebundenem Wasserstoff

**20**

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -5188146.40 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -5186984.62 \text{ [kJ/mol]}$$

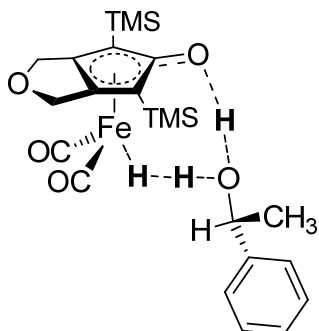
$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5189180.79 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5189088.77 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
C	2,827225	0,741765	0,091702
C	2,836273	-0,681801	0,122734
C	1,600210	1,234390	0,634727
C	0,923399	0,041184	1,231203
C	1,614936	-1,167572	0,684282
Fe	1,310506	-0,004126	-1,113915
O	-0,105135	0,051595	1,932515
H	-1,682843	-0,046765	1,098241
H	-3,577137	1,364225	1,326708
C	1,557962	1,290556	-2,326346
C	1,599430	-1,332647	-2,279509
O	1,761237	2,144645	-3,071143
O	1,828789	-2,206335	-2,993465
C	-3,622733	0,301802	1,034794
O	-2,393328	-0,080663	0,424658
C	4,201145	-1,144962	-0,311723
C	4,185882	1,203754	-0,362476
H	4,194291	1,976929	-1,133755
H	4,761353	1,573674	0,503177
H	4,780579	-1,469408	0,569366
H	4,220487	-1,950722	-1,048614
H	-0,311353	0,376395	-1,136821
H	-0,295885	-0,432691	-1,157592
C	-3,885566	-0,531058	2,298849
H	-4,819767	-0,227077	2,781894
H	-3,960405	-1,592108	2,040949
H	-3,068535	-0,402387	3,017371
C	-4,742386	0,145365	0,021064
C	-5,877153	0,962026	0,097024
C	-4,685170	-0,838355	-0,973422

C	-6,937765	0,797007	-0,794633
H	-5,928784	1,737747	0,858197
C	-5,742807	-1,002119	-1,869579
H	-3,802632	-1,465067	-1,042497
C	-6,873378	-0,187427	-1,782662
H	-7,809538	1,441680	-0,722804
H	-5,682978	-1,767401	-2,639003
H	-7,695102	-0,314765	-2,481858
Si	1,020040	3,005918	0,973130
H	1,949571	3,138759	3,298194
C	0,956579	3,240043	2,846488
H	0,304341	2,485074	3,295112
H	0,570358	4,231526	3,108470
C	-0,686588	3,272581	0,209477
H	-1,357996	2,441686	0,446747
H	-0,626464	3,350417	-0,881893
H	-1,141916	4,197689	0,580771
H	3,266538	4,094282	0,635264
C	2,264423	4,212355	0,208006
H	1,951597	5,245372	0,398661
H	2,341593	4,093066	-0,878096
Si	1,064362	-2,934886	1,092381
H	0,308659	-2,326811	3,379782
C	0,980868	-3,087983	2,973187
H	1,965704	-2,947842	3,432325
H	0,609572	-4,074205	3,273639
C	2,347474	-4,143066	0,396222
H	3,340949	-3,982456	0,829704
H	2,435833	-4,069462	-0,693154
H	2,056512	-5,174017	0,628123
H	-1,339958	-2,487158	0,541613
C	-0,622799	-3,283592	0,319494
H	-1,033206	-4,226835	0,698205
H	-0,547719	-3,372927	-0,770306
O	4,790030	0,020877	-0,908177

8.7.20 Übergangszustand ts2 der alkoholkatalysierten Wasserstoffspaltung



ts2

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -5188117.18 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -5186955.79 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5189143.78 \text{ [kJ/mol]}$$

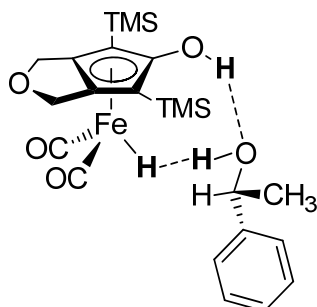
$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5189049.32 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\text{NIMAG} = -890 \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
C	-2,623824	-0,538228	-0,412459
C	-2,473793	0,867958	-0,397352
C	-1,702521	-1,140185	0,507254
C	-1,059539	-0,013258	1,212557
C	-1,455075	1,244827	0,547771
Fe	-0,701825	-0,016294	-1,055143
O	-0,195450	-0,131307	2,146515
H	1,124758	0,207245	1,624835
H	2,632581	-1,577753	1,161130
C	-0,720114	-1,271051	-2,316151
C	-0,318345	1,332558	-2,154942
O	-0,763898	-2,100540	-3,115709
O	-0,108275	2,234870	-2,841034
C	3,008053	-0,549099	1,236714
O	1,919883	0,363312	0,964814
C	-3,554204	1,462223	-1,261226
C	-3,798190	-0,876461	-1,290278
H	-3,633897	-1,670981	-2,021957
H	-4,664404	-1,157076	-0,666503
H	-4,347058	1,900044	-0,631386
H	-3,229202	2,222071	-1,975829
H	0,843177	-0,399529	-0,864776
H	1,212373	0,018143	-0,114992
C	3,500637	-0,301684	2,664904
H	4,318902	-0,986707	2,905956
H	3,867768	0,723671	2,767053
H	2,690918	-0,460933	3,384222
C	4,092669	-0,347795	0,196699
C	4,826370	-1,446482	-0,266168
C	4,407564	0,930368	-0,283301
C	5,862567	-1,274192	-1,185212

H	4,583552	-2,444196	0,092579
C	5,438198	1,102251	-1,208113
H	3,834762	1,785530	0,060798
C	6,170393	0,001940	-1,659435
H	6,421564	-2,136760	-1,536637
H	5,669039	2,097496	-1,577507
H	6,971805	0,137809	-2,379894
Si	-1,551175	-2,943574	1,043520
H	-3,394556	-2,844778	2,744774
C	-2,330074	-3,103228	2,759783
H	-1,831199	-2,429490	3,463698
H	-2,240423	-4,125510	3,144631
C	0,257786	-3,480285	1,123109
H	0,794950	-2,857290	1,844032
H	0,750381	-3,385915	0,149577
H	0,342798	-4,524514	1,444731
H	-3,551523	-3,777536	-0,240510
C	-2,486729	-4,031555	-0,193509
H	-2,419031	-5,084150	0,104476
H	-2,075102	-3,951846	-1,205276
Si	-1,032383	2,984950	1,173168
H	-0,753406	2,185940	3,511378
C	-1,321071	2,993906	3,040696
H	-2,379199	2,840115	3,279666
H	-1,011527	3,945290	3,487625
C	-2,204786	4,213833	0,331390
H	-3,257443	3,984749	0,529618
H	-2,061495	4,242185	-0,754429
H	-2,016149	5,225714	0,708081
H	1,467742	2,791324	1,195289
C	0,743175	3,498009	0,783408
H	0,947991	4,489023	1,205350
H	0,910633	3,555370	-0,297489
O	-4,059470	0,341341	-2,004468

8.7.21 Komplex 21 zwischen 1-Phenylethanol und hydrogeniertem Eisenkomplex

**21**

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -5188203.64 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -5187033.14 \text{ [kJ/mol]}$$

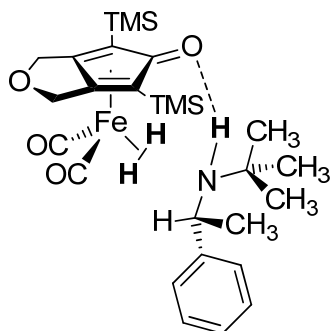
$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5189232.76 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5189135.08 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
C	-2,818225	-0,533684	-0,318397
C	-2,664344	0,863901	-0,331733
C	-1,826625	-1,126717	0,546442
C	-1,104204	0,000079	1,082395
C	-1,569799	1,252432	0,530861
Fe	-0,900630	-0,040778	-1,078651
O	-0,153668	-0,152454	2,037262
H	0,717892	0,216085	1,751759
H	2,897900	-1,429517	1,213486
C	-0,781240	-1,371173	-2,224405
C	-0,504594	1,219833	-2,244556
O	-0,691917	-2,264927	-2,951130
O	-0,240233	2,068274	-2,982951
C	3,306975	-0,409812	1,243848
O	2,242591	0,530623	0,986629
C	-3,783038	1,456753	-1,146116
C	-4,037673	-0,889197	-1,123485
H	-3,899938	-1,681471	-1,863682
H	-4,868918	-1,180853	-0,458607
H	-4,531391	1,931751	-0,489469
H	-3,482235	2,186787	-1,901950
H	0,580639	-0,234692	-0,890793
H	1,898287	0,378070	0,085749
C	3,805305	-0,117202	2,657915
H	4,600367	-0,816354	2,930919
H	4,203959	0,899847	2,716364
H	2,988954	-0,216756	3,380034
C	4,402897	-0,297019	0,198476
C	5,040939	-1,447592	-0,279282
C	4,812413	0,955002	-0,280130
C	6,076802	-1,352219	-1,210119
H	4,722553	-2,424873	0,076602

C	5,842771	1,051187	-1,215498
H	4,311047	1,850206	0,075181
C	6,479845	-0,101589	-1,680782
H	6,560980	-2,254052	-1,573822
H	6,147805	2,026987	-1,582926
H	7,280944	-0,025499	-2,410318
Si	-1,603264	-2,928156	1,079535
H	-3,281657	-2,818134	2,942457
C	-2,223234	-3,088082	2,859350
H	-1,656371	-2,428639	3,524377
H	-2,111622	-4,115053	3,225571
C	0,212415	-3,437505	0,985981
H	0,818542	-2,790892	1,627210
H	0,596164	-3,362398	-0,036439
H	0,344286	-4,472224	1,322427
H	-3,705708	-3,767337	-0,022447
C	-2,640939	-4,021852	-0,064750
H	-2,547308	-5,072761	0,231938
H	-2,314713	-3,946320	-1,107333
Si	-1,086861	3,002120	1,086391
H	-0,606020	2,258354	3,422350
C	-1,219624	3,044466	2,971981
H	-2,252831	2,884573	3,299175
H	-0,887562	4,009670	3,370413
C	-2,324038	4,215637	0,324782
H	-3,356272	3,991424	0,614031
H	-2,270973	4,222652	-0,769295
H	-2,103688	5,233625	0,665833
H	1,412871	2,797232	0,919051
C	0,653766	3,487673	0,541063
H	0,893367	4,491345	0,912067
H	0,732674	3,510035	-0,550986
O	-4,353422	0,325231	-1,823561

8.7.22 Komplex 22 zwischen Amin und Eisenkomplex mit *side-on* gebundenem Wasserstoff

**22**

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -5548810.59 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -5547340.64 \text{ [kJ/mol]}$$

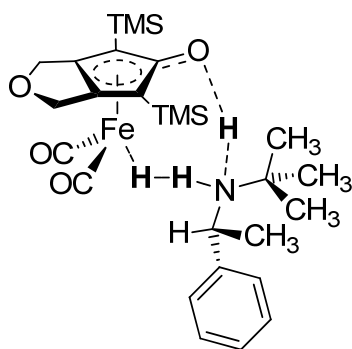
$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5549907.85 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5549792.03 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
C	2,957203	1,045169	-0,567330
C	3,143633	-0,367441	-0,596861
C	2,137865	1,405361	0,543227
C	2,036644	0,158520	1,388134
C	2,459012	-0,976452	0,498234
O	1,570316	0,074192	2,525485
H	-2,089898	-2,000554	0,893440
H	-2,288580	0,194673	1,516730
C	0,587340	1,341808	-2,006797
C	0,910100	-1,247463	-2,013434
O	0,282858	2,167953	-2,750848
O	0,806678	-2,125615	-2,753333
C	-3,201273	-0,345048	1,222933
N	-2,684469	-1,407231	0,319078
C	4,133148	-0,679555	-1,687165
C	3,822763	1,649454	-1,640229
H	3,340073	2,391953	-2,279713
H	4,713030	2,114030	-1,182795
H	5,116053	-0,912084	-1,242626
H	3,859378	-1,496919	-2,358123
C	-3,804130	-0,844103	2,551578
H	-3,976456	-0,000995	3,229223
H	-4,746398	-1,381316	2,431813
H	-3,097452	-1,521835	3,042301
C	-4,056320	0,693813	0,499441
C	-3,448902	1,529727	-0,450961
C	-5,418157	0,879217	0,763559
C	-4,177654	2,505246	-1,127258
H	-2,392300	1,401275	-0,667090
C	-6,155836	1,855565	0,086309
H	-5,917355	0,265312	1,506040
C	-5,540261	2,669957	-0,862516

H	-3,683652	3,138784	-1,858825
H	-7,212402	1,979099	0,307478
H	-6,112257	3,430215	-1,386607
Si	1,653294	3,103335	1,220589
H	3,849450	3,540232	2,359044
C	2,801922	3,481265	2,674534
H	2,720122	2,692891	3,429139
H	2,541872	4,435351	3,146984
C	-0,136870	3,058736	1,817281
H	-0,265476	2,234135	2,525564
H	-0,846080	2,920140	0,994113
H	-0,403455	3,990580	2,328748
H	2,913747	4,477149	-0,470885
C	1,873844	4,412107	-0,131298
H	1,598302	5,400354	0,254556
H	1,244962	4,216427	-1,005923
Si	2,469541	-2,762029	1,112743
H	0,042079	-3,296226	0,819655
C	0,731209	-3,248042	1,669365
H	0,356612	-2,508910	2,384662
H	0,730306	-4,229108	2,157404
C	3,660679	-2,857495	2,578077
H	3,355012	-2,148159	3,353269
H	4,686692	-2,612926	2,281700
H	3,670847	-3,861778	3,016788
H	2,406355	-3,869329	-1,152031
C	3,059468	-3,910067	-0,274147
H	3,071827	-4,948603	0,076212
H	4,077638	-3,667674	-0,598981
O	4,197379	0,530165	-2,458501
C	-3,538866	-2,300365	-0,516820
C	-4,777286	-2,882738	0,201152
H	-4,496822	-3,412416	1,117600
H	-5,498179	-2,101540	0,456005
H	-5,289327	-3,596970	-0,453457
C	-3,993968	-1,575067	-1,798311
H	-4,705738	-0,775286	-1,589157
H	-3,134259	-1,139977	-2,316058
H	-4,479798	-2,287611	-2,474179
C	-2,620349	-3,468245	-0,927035
H	-1,735039	-3,101493	-1,455595
H	-2,288270	-4,039373	-0,051292
H	-3,150464	-4,158708	-1,589783
Fe	1,137218	0,091611	-0,852700
H	-0,192590	0,304701	0,099864
H	-0,315768	-0,443815	-0,189619

8.7.23 Übergangszustand ts3 der aminkatalysierten Wasserstoffspaltung



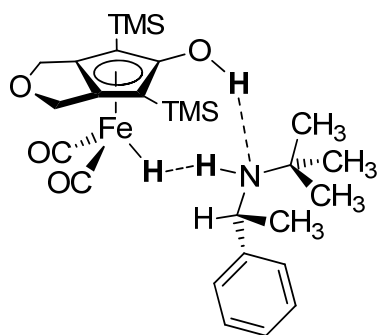
ts3

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
C	2,703815	1,189369	-0,242768
C	2,943147	-0,207745	-0,283503
C	1,593036	1,472617	0,608621
C	1,271261	0,179726	1,303522
C	2,014709	-0,894773	0,567254
O	0,447199	0,023794	2,219278
H	-1,339287	-1,820277	0,803846
H	-1,862049	0,421301	1,240456
C	0,856561	1,480362	-2,292024
C	1,186932	-1,099781	-2,281235
O	0,738849	2,329448	-3,065377
O	1,316308	-1,947442	-3,055720
C	-2,661107	-0,309355	1,075314
N	-1,987277	-1,328500	0,189159
C	4,213833	-0,440694	-1,055734
C	3,810997	1,874181	-0,998593
H	3,497953	2,630940	-1,721754
H	4,512160	2,345493	-0,288372
H	5,039479	-0,680139	-0,363339
H	4,170101	-1,222641	-1,818387
C	-2,990377	-0,860877	2,470581
H	-3,346973	-0,049791	3,113185
H	-3,746946	-1,648388	2,464899
H	-2,077667	-1,257164	2,924287
C	-3,801740	0,449285	0,402941
C	-3,507458	1,392004	-0,595489
C	-5,141477	0,286808	0,778027
C	-4,516264	2,124917	-1,217967
H	-2,474228	1,547454	-0,891867
C	-6,157296	1,019840	0,157889
H	-5,404226	-0,409402	1,567736
C	-5,849713	1,937830	-0,845327

$$\begin{aligned}
 E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} &= -5548786.97 \text{ [kJ/mol]} \\
 G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} &= -5547306.87 \text{ [kJ/mol]} \\
 E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} &= -5549879.26 \text{ [kJ/mol]} \\
 G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} &= -5549780.15 \text{ [kJ/mol]} \\
 \text{NIMAG} &= -596 \text{ [cm}^{-1}\text{]}
 \end{aligned}$$

H	-4,261127	2,846322	-1,989112
H	-7,188761	0,874719	0,466575
H	-6,638347	2,509465	-1,325909
Si	1,031887	3,159182	1,244911
H	3,073337	3,507676	2,673456
C	1,991374	3,489267	2,845138
H	1,782282	2,706240	3,581365
H	1,707877	4,451898	3,286180
C	-0,814262	3,203972	1,627075
H	-1,063114	2,411498	2,338430
H	-1,432077	3,069508	0,734070
H	-1,087100	4,165950	2,076440
H	2,538412	4,556771	-0,216771
C	1,460554	4,495123	-0,029904
H	1,140430	5,477863	0,335317
H	0,963224	4,323872	-0,990233
Si	2,229237	-2,666629	1,186306
H	-0,110320	-3,478058	1,678523
C	0,779964	-3,224631	2,262933
H	0,513544	-2,426319	2,960369
H	1,054856	-4,119478	2,832947
C	3,786688	-2,666160	2,270715
H	3,671434	-1,984427	3,120298
H	4,675069	-2,352229	1,711410
H	3,985878	-3,667081	2,671061
H	1,623957	-3,924733	-0,911035
C	2,494552	-3,872062	-0,250322
H	2,681179	-4,881188	0,135309
H	3,358016	-3,595109	-0,865195
O	4,455891	0,810892	-1,717395
C	-2,716460	-2,356116	-0,634588
C	-3,826367	-3,089888	0,143873
H	-3,432536	-3,570191	1,045435
H	-4,634769	-2,414126	0,429981
H	-4,260267	-3,872653	-0,487694
C	-3,305669	-1,720046	-1,907556
H	-4,139725	-1,052637	-1,692424
H	-2,542696	-1,153692	-2,450043
H	-3,671216	-2,512405	-2,568986
C	-1,653175	-3,386651	-1,059550
H	-0,847073	-2,919058	-1,629796
H	-1,215507	-3,894908	-0,193753
H	-2,110915	-4,152561	-1,692391
Fe	1,071965	0,201851	-1,076524
H	-0,528339	0,293560	-0,858158
H	-0,852139	-0,458898	-0,570110

8.7.24 Komplex 23 zwischen Amin und hydrogeniertem Eisenkomplex

**23**

$$E_{(\text{RB+HF-LYP; Gasphase})} = -5548881.23 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(298.15 \text{ K, Gasphase})} = -5547389.87 \text{ [kJ/mol]}$$

$$E_{(\text{RB+HF-LYP, Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5549969.34 \text{ [kJ/mol]}$$

$$G_{(\text{Toluol, 6-311++g(d,p)})} = -5549868.76 \text{ [kJ/mol]}$$

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
C	2,975342	1,028495	-0,171718
C	3,238233	-0,350484	-0,214819
C	1,758411	1,284815	0,565464
C	1,316557	-0,031460	0,981219
C	2,198322	-1,064523	0,486474
O	0,275424	-0,315567	1,798500
H	-0,634548	-0,092770	1,439327
H	-2,033156	1,068876	-0,515341
C	1,091620	1,288259	-2,386294
C	1,430494	-1,271219	-2,341609
O	0,888230	2,112697	-3,170726
O	1,441060	-2,158204	-3,084461
C	-2,920251	0,795103	0,069671
N	-2,383014	-0,264581	0,987680
C	4,570703	-0,562945	-0,880188
C	4,131389	1,753108	-0,807888
H	3,862789	2,506474	-1,554008
H	4,755778	2,237861	-0,039035
H	5,340032	-0,831080	-0,135739
H	4,587823	-1,315097	-1,672805
C	-3,362039	2,065652	0,797130
H	-3,553017	2,856319	0,065642
H	-4,274089	1,931833	1,383570
H	-2,575814	2,412429	1,470849
C	-3,932081	0,277502	-0,963732
C	-3,497689	-0,674263	-1,901179
C	-5,254430	0,729582	-1,051887
C	-4,360592	-1,179547	-2,872616
H	-2,462864	-1,011258	-1,883448
C	-6,122441	0,229216	-2,025865
H	-5,621687	1,480322	-0,359624
C	-5,681808	-0,731002	-2,935897
H	-3,997834	-1,913157	-3,587084

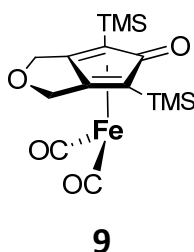
H	-7,144701	0,594506	-2,071817
H	-6,356459	-1,118668	-3,693692
Si	1,145530	2,984636	1,136745
H	0,987042	2,383527	3,557068
C	0,305346	2,822913	2,821364
H	-0,583154	2,188289	2,785076
H	0,004711	3,810647	3,189485
C	-0,018030	3,799238	-0,110561
H	-0,899798	3,184678	-0,311726
H	0,482594	3,974713	-1,067893
H	-0,363584	4,768763	0,267125
H	3,402366	3,661988	2,022581
C	2,668338	4,095750	1,334959
H	2,369855	5,068520	1,742569
H	3,171427	4,286691	0,381068
Si	2,107404	-2,909274	0,898048
H	1,471371	-2,534166	3,281906
C	2,261910	-3,094829	2,773740
H	3,224266	-2,713487	3,132576
H	2,185690	-4,145357	3,076485
C	3,562342	-3,772620	0,047174
H	4,528886	-3,370306	0,369406
H	3,504834	-3,687149	-1,043332
H	3,558056	-4,841428	0,289948
H	-0,370229	-3,172153	0,711237
C	0,497190	-3,688746	0,293174
H	0,441286	-4,740144	0,598396
H	0,423708	-3,651400	-0,798021
O	4,866698	0,713012	-1,472041
C	-3,165144	-0,817104	2,151340
C	-2,996605	0,094993	3,381890
H	-1,936215	0,255474	3,596881
H	-3,474068	1,067844	3,252662
H	-3,452435	-0,378807	4,257673
C	-4,660601	-1,051707	1,861890
H	-5,200647	-0,121542	1,673080
H	-4,802731	-1,702992	0,994911
H	-5,128097	-1,533500	2,727670
C	-2,513786	-2,175736	2,475813
H	-2,638235	-2,881478	1,645746
H	-1,445797	-2,058904	2,676893
H	-2,984421	-2,619654	3,358035
Fe	1,390054	0,042949	-1,180097
H	-0,091674	-0,174047	-1,147493
H	-2,174140	-1,057029	0,382374

8.8 Ergebnisse von DFT-Studien zu den ^{57}Fe -Mößbauermessungen

Die ^{57}Fe -Mößbauerparameter wurden wie folgt berechnet: Zunächst wurden die Geometrien der in Betracht gezogenen Strukturen mit DFT-Methoden unter Verwendung des B3LYP-Hybridfunktionals und des Basissatzes 6-31G(d,p) für alle Atome in der Gasphase mit dem Programmpaket *Gaussian 03*^[79] optimiert. Die so optimierten Geometrien wurden mittels Frequenzanalysen verifiziert und anschließend die ^{57}Fe -Mößbauerparameter in nicht-relativistischen *Single-Point*-Rechnungen mit dem Programm *ORCA* Version 2.6, Rev. 35^[82] unter Verwendung des B3LYP-Hybridfunktionals und der Basissätze CD(PPP)^[83] für Eisenatome und SV(P) für alle anderen Atome berechnet. Die *Isomerieverschiebung I.S.* wurde aus der Elektronendichte am Metallzentrum berechnet wie in der Literatur beschrieben.^[84]

Im Folgenden sind für die berechneten Strukturen zunächst die Atomkoordinaten und im Anschluss daran ein Ausschnitt aus der Outputdatei der mit *ORCA* für diese Struktur durchgeführten *Single-Point*-Rechnung mit einer Zusammenfassung der ^{57}Fe -Mößbauerparameter angegeben.

8.8.1 Dehydrogenierter Eisenkomplex 9



Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	0,000000	-0,701077	-0,809823
C	0,000000	1,269106	0,011755
C	-1,209986	0,498783	0,426919
C	-0,714580	-0,618574	1,140248
C	0,714581	-0,618574	1,140248
C	1,209987	0,498783	0,426919
C	-1,299135	-1,724384	-1,451567
C	1,299128	-1,724392	-1,451564
O	0,000001	2,207638	-0,802440
Si	-2,965440	1,112451	0,110841
Si	2,965440	1,112451	0,110838

O	-2,159639	-2,413358	-1,772398
O	2,159630	-2,413372	-1,772392
C	-3,161682	2,741342	1,034217
C	-4,176725	-0,171624	0,775650
C	-3,240009	1,380092	-1,730404
C	3,161685	2,741341	1,034215
C	4,176727	-0,171624	0,775644
C	3,240006	1,380094	-1,730408
H	-3,025137	2,614938	2,115155
H	-4,158035	3,171806	0,872379
H	-2,419322	3,467691	0,683787
H	-4,042802	-0,346038	1,850618
H	-4,072486	-1,134419	0,260477
H	-5,211209	0,164189	0,628722
H	-3,218112	0,437060	-2,289726
H	-2,463557	2,037928	-2,135693
H	-4,215243	1,848934	-1,914211
H	4,158038	3,171805	0,872375
H	3,025141	2,614937	2,115153
H	2,419325	3,467690	0,683786
H	5,211210	0,164191	0,628715
H	4,072490	-1,134419	0,260470
H	4,042809	-0,346037	1,850613
H	4,215241	1,848932	-1,914216
H	2,463555	2,037937	-2,135691
H	3,218101	0,437067	-2,289732
C	-1,173998	-1,768151	1,988435
O	0,000002	-2,570949	2,162132
H	-1,952375	-2,396879	1,546674
H	-1,541013	-1,397577	2,961962
C	1,174000	-1,768151	1,988433
H	1,541020	-1,397577	2,961960
H	1,952379	-2,396879	1,546671

ORCA EPR/NMR CALCULATION

```

Spin-orbit integrals      ...
Multiplicity              ... 1
g-tensor                 ... 0
Number of nuclei for epr/nmr ... 1
  Nucleus:    0Fe
    Hyperfine : Isotope=   57 I=   0.500 P=   17.251
    Quadrupole: Isotope=   57 I=   0.500 Q=    0.160
    Spin-Orbit: Zeff=   13.910
    rho(0)=Y f(grad)=Y a(iso)=N a(dip)=N a(orb)=N sigma(nmr)=N

```

ELECTRIC AND MAGNETIC HYPERFINE STRUCTURE

```

-----
Nucleus    0Fe: A:ISTP=   57 I=   0.5 P= 17.2511 MHz/au**3
              Q:ISTP=   57 I=   0.5 Q=   0.1600 barn
-----

```

Raw EFG matrix (all values in a.u.**-3):

	-0.5328	0.0000	0.0000
	0.0000	-0.1958	-0.2426
	0.0000	-0.2426	0.7285
V(El)	-0.4394	-0.6351	1.0745
V(Nuc)	0.1839	0.1023	-0.2862
	-----	-----	-----
V(Tot)	-0.2555	-0.5328	0.7883
Orientation:			
X	0.0000207	1.0000000	0.0000024
Y	0.9709388	-0.0000196	-0.2393279
Z	0.2393279	-0.0000073	0.9709388

Moessbauer quadrupole splitting parameter (proper coordinate system)

$e^{*2}qQ = 29.676 \text{ MHz} = 2.558 \text{ mm/s}$

$\eta = 0.352$

Delta-EQ = $(1/2\{e^{*2}qQ\}*\sqrt{1+1/3*\eta^2}) = 15.141 \text{ MHz} = 1.305 \text{ mm/s}$

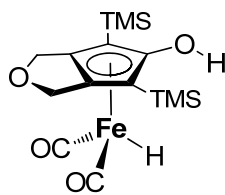
RHO(0) = **11817.098854962 a.u.**-3**

→ **Q.S. = +1.305 [mm/s]**

→ **I.S. = +0.2747**

→ **$\eta = +0.352$**

8.8.2 Hydrogenierter Katalysator 10

**10**

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	0,000001	0,000001	0,000000
C	0,000000	0,000001	2,141515
C	1,352868	0,000001	1,647838
C	1,436520	1,226707	0,886076
C	0,196101	1,883830	0,895136
C	-0,759719	1,114813	1,659396
C	1,020418	-0,697914	-1,238717
C	-1,318251	0,350098	-1,094716
O	-0,555150	-0,907536	2,983731
Si	2,737381	-1,186623	2,110039
Si	-2,545560	1,518126	2,123179
O	1,700414	-1,176813	-2,033335
O	-2,208816	0,578794	-1,785713
H	-0,078321	-1,745356	2,917550
C	3,476421	-0,625419	3,751234
C	4,063122	-1,171225	0,776425
C	2,049198	-2,936813	2,308140
C	-2,570990	1,959932	3,955567
C	-3,097380	2,997308	1,094360
C	-3,663277	0,042266	1,798768
H	3,906216	0,380696	3,672811
H	4,276505	-1,302035	4,077879
H	2,719223	-0,598964	4,544403
H	4,498589	-0,172594	0,648679
H	3,674119	-1,494991	-0,194940
H	4,882619	-1,847928	1,050414
H	1,421605	-3,230830	1,458247
H	1,470017	-3,071099	3,232576
H	2,875971	-3,656594	2,366836
H	-3,587698	2,202306	4,290180
H	-1,934932	2,827194	4,171233
H	-2,209879	1,121862	4,563277
H	-4,130590	3,271012	1,343419
H	-3,068425	2,776812	0,020672

H	-2,474837	3,881898	1,277108
H	-4,681335	0,237788	2,159233
H	-3,287348	-0,849812	2,311010
H	-3,724564	-0,184067	0,728258
H	-0,620478	-1,372159	0,065659
C	2,438899	2,108764	0,197015
O	1,636263	3,119493	-0,426491
H	3,036814	1,625706	-0,582270
H	3,129835	2,562306	0,930315
C	0,355864	3,212987	0,214231
H	0,354099	4,034573	0,952618
H	-0,388109	3,443966	-0,554087

ORCA EPR/NMR CALCULATION

```

Spin-orbit integrals      ...
Multiplicity              ... 1
g-tensor                  ... 0
Number of nuclei for epr/nmr ... 1
  Nucleus:   0Fe
    Hyperfine : Isotope=   57 I=   0.500 P=   17.251
    Quadrupole: Isotope=   57 I=   0.500 Q=    0.160
    Spin-Orbit: Zeff=  13.910
    rho(0)=Y f(grad)=Y a(iso)=N a(dip)=N a(orb)=N sigma(nmr)=N

```

```

-----
ELECTRIC AND MAGNETIC HYPERFINE STRUCTURE
-----

```

```

-----
Nucleus   0Fe: A:ISTP=   57 I=   0.5 P= 17.2511 MHz/au**3
              Q:ISTP=   57 I=   0.5 Q=   0.1600 barn
-----

```

```

Raw EFG matrix (all values in a.u.**-3):

```

```

      -0.1455      -0.1859      0.4689
      -0.1859      -0.5454      0.8997
      0.4689       0.8997      0.6909

```

```

V(El)      -0.1335      -0.6346      0.7681
V(Nuc)      0.0566      -0.5343      0.4776

```

```

-----
V(Tot)      -0.0768      -1.1689      1.2457

```

```

Orientation:

```

```

  X      0.8997841      0.3643251      0.2401160
  Y     -0.4344622      0.7989997      0.4157429
  Z     -0.0403870     -0.4784002      0.8772127

```

Moessbauer quadrupole splitting parameter (proper coordinate system)

$e^2qQ = 46.894 \text{ MHz} = 4.043 \text{ mm/s}$

$\eta = 0.877$

$\Delta\text{-EQ} = (1/2\{e^2qQ\} \cdot \sqrt{1+1/3\eta^2}) = 26.279 \text{ MHz} = 2.265 \text{ mm/s}$

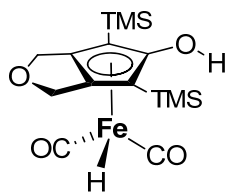
$\text{RHO}(0) = 11817.849837605 \text{ a.u.-3}$**

→ **Q.S. = +2.265 [mm/s]**

→ **I.S. = -0.0009**

→ **$\eta = +0.877$**

8.8.3 Rotationsisomer 142 des hydrogenierten Katalysators

**142**

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	0,002106	-0,006163	-0,005040
C	-0,001675	0,003560	2,135733
C	1,359572	0,002400	1,669970
C	1,441665	1,214420	0,892364
C	0,196111	1,871696	0,875936
C	-0,765398	1,114277	1,627135
C	-1,015456	-1,427593	-0,184878
C	0,974873	-0,335974	-1,421817
O	-0,574726	-0,904384	2,964082
Si	2,741514	-1,198844	2,084133
Si	-2,564044	1,526065	2,011565
O	-1,706171	-2,337309	-0,313548
O	1,624226	-0,514992	-2,353668
H	-0,009363	-1,685282	3,031870
C	3,663401	-0,581050	3,608611
C	3,929516	-1,323589	0,631634
C	2,018706	-2,907543	2,459402
C	-2,646546	2,166698	3,783971
C	-3,124936	2,869227	0,816467
C	-3,653657	0,004279	1,838551
H	4,114156	0,403142	3,431212
H	4,472010	-1,268168	3,889194
H	2,994514	-0,485052	4,472710
H	4,405694	-0,359825	0,413690
H	3,427131	-1,660275	-0,281999
H	4,732832	-2,037188	0,855190
H	1,315966	-3,244495	1,687358
H	1,518908	-2,963933	3,437118
H	2,828843	-3,647360	2,499110
H	-3,674608	2,433014	4,061047
H	-2,024400	3,059691	3,921138
H	-2,297655	1,406266	4,492993
H	-4,181253	3,114912	0,984342
H	-3,022622	2,544392	-0,225700

H	-2,553128	3,797163	0,940207
H	-4,684006	0,231557	2,140984
H	-3,290102	-0,814110	2,469083
H	-3,681186	-0,356579	0,804244
H	-0,935343	0,593735	-1,008969
C	2,449891	2,092684	0,205870
O	1,654100	3,088751	-0,446155
H	3,064806	1,603123	-0,556196
H	3,124652	2,557800	0,946785
C	0,362374	3,187235	0,171824
H	0,346763	4,021764	0,895052
H	-0,370080	3,395833	-0,612343

ORCA EPR/NMR CALCULATION

```

Spin-orbit integrals      ...
Multiplicity              ... 1
g-tensor                 ... 0
Number of nuclei for epr/nmr ... 1
  Nucleus:   0Fe
    Hyperfine : Isotope=   57 I=   0.500 P=   17.251
    Quadrupole: Isotope=   57 I=   0.500 Q=    0.160
    Spin-Orbit: Zeff=   13.910
    rho(0)=Y f(grad)=Y a(iso)=N a(dip)=N a(orb)=N sigma(nmr)=N

```

```

-----
ELECTRIC AND MAGNETIC HYPERFINE STRUCTURE
-----

```

```

-----
Nucleus   0Fe: A:ISTP=   57 I=   0.5 P= 17.2511 MHz/au**3
              Q:ISTP=   57 I=   0.5 Q=   0.1600 barn
-----

```

```

Raw EFG matrix (all values in a.u.**-3):

```

```

      -0.3615      0.4241      0.1795
      0.4241     -0.3224      0.8004
      0.1795      0.8004      0.6839

```

```

V(E1)      -0.3058     -0.4450      0.7508
V(Nuc)      0.0202     -0.4812      0.4610

```

```

-----
V(Tot)     -0.2857     -0.9262      1.2118

```

```

Orientation:

```

```

X      0.8396939      0.4919853      0.2299230
Y      0.3321141     -0.8002074      0.4993679
Z     -0.4296677      0.3429555      0.8353246

```

Moessbauer quadrupole splitting parameter (proper coordinate system)

$e^{*2}qQ = 45.620 \text{ MHz} = 3.933 \text{ mm/s}$

$\eta = 0.529$

Delta-EQ = $(1/2\{e^{*2}qQ\} \cdot \sqrt{1+1/3 \cdot \eta^2}) = 23.848 \text{ MHz} = \mathbf{2.056 \text{ mm/s}}$

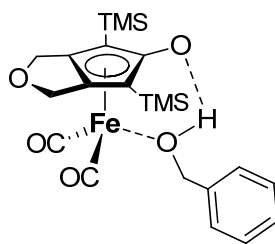
RHO(0) = $11817.817757303 \text{ a.u.**-3}$

→ **Q.S.** = **+2.056 [mm/s]**

→ **I.S.** = **+0.0109**

→ **η** = **+0.529**

8.8.4 Komplex 143 zwischen Benzylalkohol und dehydrogeniertem Eisenkomplex

**143**

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
Fe	-0,706882	0,063340	-0,948951
C	-0,593207	-0,009521	1,280456
C	-1,143696	1,264174	0,757022
C	-2,327805	0,904954	0,040749
C	-2,462402	-0,504509	-0,001337
C	-1,376616	-1,121482	0,700253
C	-0,647409	1,384798	-2,128544
C	-0,864837	-1,225226	-2,151963
O	0,519339	-0,132924	1,873465
Si	-0,494845	2,964061	1,270647
Si	-1,104094	-2,930164	1,167796
O	-0,677000	2,278232	-2,858178
O	-1,068541	-2,086724	-2,894272
C	-0,566087	3,048185	3,156548
C	-1,617490	4,286901	0,508224
C	1,278320	3,237292	0,680859
C	-1,329311	-3,070635	3,038346
C	-2,385775	-3,993588	0,265669
C	0,633741	-3,507371	0,697601
H	-1,593660	2,959016	3,525110
H	-0,157108	3,993828	3,529579
H	0,017919	2,228274	3,585531
H	-2,657788	4,181272	0,835119
H	-1,600716	4,254461	-0,586620
H	-1,283271	5,286398	0,808605
H	1,338557	3,257343	-0,412112
H	1,936356	2,442624	1,041914
H	1,660789	4,193743	1,055276
H	-1,149439	-4,093823	3,386820
H	-2,341954	-2,786111	3,343583
H	-0,625283	-2,406344	3,548949
H	-2,255475	-5,049756	0,527232
H	-2,289213	-3,912378	-0,822315
H	-3,410672	-3,717165	0,536552

H	0,826024	-4,512148	1,090236
H	1,382860	-2,830462	1,119042
H	0,764439	-3,547486	-0,389160
C	-3,563379	1,509610	-0,568793
O	-4,191714	0,408087	-1,244362
H	-3,392540	2,302986	-1,299846
H	-4,216185	1,906647	0,226926
C	-3,788918	-0,828448	-0,633004
H	-4,510079	-1,135896	0,143259
H	-3,769024	-1,598638	-1,407451
H	6,237212	-2,077687	0,808932
C	5,686223	-1,268009	0,339898
C	6,251035	0,003643	0,248835
C	4,406815	-1,500978	-0,168322
C	5,534778	1,042211	-0,352795
H	7,245352	0,187428	0,645030
C	3,684943	-0,468960	-0,777464
H	3,964684	-2,490916	-0,091270
C	4,260955	0,806617	-0,864648
H	5,971919	2,033656	-0,425457
C	2,302350	-0,719856	-1,322975
H	3,703901	1,614485	-1,330814
H	2,215231	-0,365559	-2,354206
H	2,069641	-1,790246	-1,307039
O	1,301955	0,014924	-0,585632
H	1,375881	-0,120536	0,407273

ORCA EPR/NMR CALCULATION

```

Spin-orbit integrals      ...
Multiplicity              ... 1
g-tensor                 ... 0
Number of nuclei for epr/nmr ... 1
  Nucleus:   0Fe
    Hyperfine : Isotope=   57 I=   0.500 P=   17.251
    Quadrupole: Isotope=   57 I=   0.500 Q=    0.160
    Spin-Orbit: Zeff=  13.910
    rho(0)=Y f(grad)=Y a(iso)=N a(dip)=N a(orb)=N sigma(nmr)=N

```

ELECTRIC AND MAGNETIC HYPERFINE STRUCTURE

```

-----
Nucleus   0Fe: A:ISTP=   57 I=   0.5 P= 17.2511 MHz/au**3
              Q:ISTP=   57 I=   0.5 Q=   0.1600 barn
-----

```

Raw EFG matrix (all values in a.u.**-3):

```

      0.2554      -0.0189      -0.5941
     -0.0189     -0.4440       0.0596
     -0.5941       0.0596       0.1886

```

```

V(E1)      -0.2566      -0.3380       0.5945
V(Nuc)      -0.1055      -0.1193       0.2249

```

```

-----
V(Tot)      -0.3621      -0.4573       0.8194

```

Orientation:

```

X      0.6578857   0.2030030  -0.7252422
Y      0.3378057  -0.9402215   0.0432541
Z      0.6731075   0.2734472   0.6871338

```

Moessbauer quadrupole splitting parameter (proper coordinate system)

$e^{*2}qQ = 30.847 \text{ MHz} = 2.659 \text{ mm/s}$

$\eta = 0.116$

$\Delta\text{-EQ} = (1/2\{e^{*2}qQ\} \cdot \sqrt{1+1/3\eta^2}) = 15.458 \text{ MHz} = 1.333 \text{ mm/s}$

$\text{RHO}(0) = 11817.291247814 \text{ a.u.-3}$**

→ **Q.S. = +1.333 [mm/s]**

→ **I.S. = +0.2041**

→ **$\eta = +0.116$**

9. Anhang

9.1 Literaturverzeichnis

- [1] C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5816-5817.
- [2] S. Reichau, Diplomarbeit, Universität zu Köln, **2009**.
- [3] A. J. Pearson, R. J. J. Shively, R. A. Dubbert, *Organometallics* **1992**, *11*, 4096-4104.
- [4] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102nd ed., de Gruyter, **2007**.
- [5] aus "Wikipedia: The Free Encyclopedia", <http://www.wikipedia.org>.
- [6] X. Zhang, K. N. Houk, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 379-385.
- [7] P. M. Vignais, B. Billoud, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4206-4272.
- [8] S. Shima, R. K. Thauer, *Chem. Rec.* **2007**, *7*, 37-46.
- [9] A. M. Kluwer, R. Kapre, F. Hartl, M. Lutz, A. L. Spek, A. M. Brouwer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2009**, *106*, 10460-10465.
- [10] G. J. Kubas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4152-4205.
- [11] F. A. Armstrong, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2004**, *8*, 133-140.
- [12] *Quelle der Daten: ISI Web of Knowledge* (<http://www.isiknowledge.com>), Thomson Reuters, Dezember 2010.
- [13] C. Zirngibl, R. Hedderich, R. K. Thauer, *FEBS Letters* **1990**, *261*, 112-116.
- [14] Y. Nicolet, A. L. de Lacey, X. Vernède, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1596-1601.
- [15] X. Zhao, I. P. Georgakaki, M. L. Miller, R. Mejia-Rodriguez, C.-Y. Chiang, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3917-3928.
- [16] E. J. Lyon, I. P. Georgakaki, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3268-3278.
- [17] H.-J. Fan, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3828-3829.
- [18] J. Meyer, *Cell. Mol. Life Sci.* **2007**, *64*, 1063-1084.
- [19] A. Volbeda, J. C. Fontecilla-Camps, *Dalton Trans.* **2003**, 4030-4038.
- [20] A. Berkessel, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2001**, *5*, 486-490.
- [21] R. K. Thauer, S. Shima, E. J. Lyon, G. Buurman, S. Chowdhuri, A. Batschauer, K. Steinbach, *Eur. J. Biochem.* **2004**, *271*, 195-204.
- [22] S. Shima, R. K. Thauer, U. Ermler, T. Hiromoto, K. Ataka, O. Pilak, S. Vogt, M. Stagni, W. Meyer-Klaucke, E. Warkentin, *FEBS Letters* **2009**, *583*, 585-590.
- [23] A. Berkessel, R. K. Thauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2247-2250; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2418-2422.
- [24] C. Mealli, T. Rauchfuss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8942-8944; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9100-9102.
- [25] C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245-2274.
- [26] L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, Vol. 2, University Science Books, **1999**.
- [27] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, *299*, 1691-1693.
- [28] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, **2000**.
- [29] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932-7934.
- [30] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108-2123.
- [31] *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Vol. 1-3, Springer, **1999**.
- [32] C. Bianchini, M. Bochmann, M. Garland, R. Giernoth, A. Haynes, L. Helm, P. C. J. Kamer, G. Laurenczy, P. W. N. M. van Leeuwen, A. Meli, G. Morris, P. S. Pregosin, P. C. J. Reek, D. Schott, E. M. Viviente, *Mechanisms in Homogeneous Catalysis*, Wiley VCH, Weinheim, **2005**.
- [33] M. Röper, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 126-135.

- [34] G. S. McGrady, G. Guilera, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 383-392.
- [35] C. A. Busacca, J. C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, M. Hrapchak, B. Latli, H. Lee, P. Sabila, A. Saha, M. Sarvestani, S. Shen, R. Varsolona, X. Wei, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4277-4280.
- [36] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 451-452.
- [37] G. J. Kubas, *PNAS* **2007**, 104, 6901-6907.
- [38] A. Dedieu, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 543-600.
- [39] N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1717-1719.
- [40] D. M. Heinekey, W. J. Oldham, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 913-926.
- [41] M. L. H. Green, C. N. Street, G. Wilkinson, *Z. Naturforsch.* **1959**, 14b.
- [42] A. N. Nesmeyanov, Y. A. Chapovsky, B. V. Lokshin, I. V. Polovyanyuk, L. G. Makarova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1966**, 166, 1125-1128.
- [43] A. N. Nesmeyanov, Y. A. Chapovsky, Y. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 345-353.
- [44] A. N. Nesmeyanov, Y. A. Chapovsky, I. V. Polovyanyuk, L. G. Makarova, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 329-337.
- [45] R. J. Kazlauskas, M. S. Wrighton, *Organometallics* **1982**, 1, 602-611.
- [46] H.-J. Knölker, J. Heber, C. H. Mahler, *Synlett* **1992**, 1002-1004.
- [47] H.-J. Knölker, E. Baum, J. Heber, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 7647-7650.
- [48] H.-J. Knölker, E. Baum, H. Goesmann, R. Klauss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2064-2066; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2196-2199.
- [49] C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2499-2507.
- [50] M. Wrighton, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 401-430.
- [51] R. Hulst, N. K. de Vries, B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 699-708.
- [52] J. Teichert, B. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2486-2528; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2538-2582.
- [53] C. F. Sheley, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 2367-2374.
- [54] P. Shejwalkar, N. P. Rath, E. B. Bauer, *Molecules* **2010**, 15, 2631-2650.
- [55] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133-A1138.
- [56] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864-B871.
- [57] P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4217-4219; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4295-4297.
- [58] D. M. Heinekey, A. Lledós, J. M. Lluch, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 175-182.
- [59] F. Maseras, A. Lledós, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 601-636.
- [60] H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2003**, 3639-3649.
- [61] Y. Shvo, Y. Blum, D. Czarkie, Y. Rahamim, *Organometallics* **1985**, 4, 1459-1461.
- [62] T. J. Williams, B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2294-2312.
- [63] G. Ujaque, A. Lledós, A. Comas-Vives, *Organometallics* **2007**, 26, 4135-4144.
- [64] G. Ujaque, A. Comas-Vives, A. Lledós, *Organometallics* **2008**, 27, 4854-4863.
- [65] H. Zhang, D. Chen, Y. Zhang, G. Zhang, J. Liu, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1972-1978.
- [66] H.-J. Knölker, J. Heber, *Synlett* **1993**, 924-926.
- [67] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 204, 145-164.
- [68] R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2282-2291.
- [69] A. A. Mikhailine, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1394-1395.
- [70] A. A. Mikhailine, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 11039-11044.
- [71] S. Zhou, S. Fleischer, K. Junge, S. Das, D. Addis, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8121-8125; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8298-8302.
- [72] A. Naik, T. Maji, O. Reiser, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4475-4477.
- [73] Die Edelmetallpreise wurden der Webseite <http://www.platinum.matthey.com> und der Eisenpreis der Webseite <http://www.metalprices.com> entnommen.
- [74] C. Vollhardt, C. A. Parnell, K. Peter, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5791-5796.
- [75] T.-Y. Luh, C. H. Lai, S. W. Tam, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 444-447.
- [76] B. L. Feringa, L. A. Arnold, R. Imbos, A. Mandoli, A. H. M. de Vries, R. Naasz, *Tetrahedron* **2000**, 56, 2865-2878.

- [77] L. Eberhardt, D. Armspach, J. Harrowfield, D. Matt, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 839-864.
- [78] J. F. W. Keana, S. Pou, G. M. Rosen, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2417-2420.
- [79] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. V. Jr., K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian, Inc., Wallingford CT* **2004**.
- [80] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 669-681.
- [81] M. Cossi, V. Barone, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1995-2001.
- [82] F. Neese, **ORCA, Program Version 2.6 - Revision 35**, *Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn*.
- [83] F. Neese, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 181-192.
- [84] E. Bill, S. Sinnecker, L. D. Slep, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2245-2254.
- [85] P. L. Pauson, U. I. Khand, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1977**, 295, 2-14.
- [86] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3rd ed., de Gruyter, **2007**.
- [87] C. P. Casey, N. A. Strotman, S. E. Beetner, J. B. Johnson, D. C. Priebe, I. A. Guzei, *Organometallics* **2006**, 25, 1236-1244.
- [88] C. Alvarez-Toledano, O. Baldovino, G. Espinoza, R. A. Toscano, R. Gutiérrez-Pérez, O. García-Mellado, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 540, 41-49.
- [89] S. Shima, E. J. Lyon, R. K. Thauer, B. Mienert, E. Bill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10430-10435.
- [90] P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Application*, 1st ed., Springer, Berlin, **2010**.
- [91] A. von der Höh, A. Berkessel, *ChemCatChem* **2011**, 3, 861-867.
- [92] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48-76; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 50-80.
- [93] A. Trautwein, E. Bill, E. Bominaar, H. Winkler, in *Bioinorganic Chemistry*, Vol. 78, Springer Berlin / Heidelberg, **1991**, pp. 1-95.
- [94] M. Hesse, H. Meier, B. Zehe, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Vol. 7, Thieme, Stuttgart, **2002**.
- [95] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6th ed., Vieweg+Teubner, **2009**.
- [96] C. Vollhardt, W. V. Dower, K. Peter, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1873-1881.
- [97] M. R. Burke, T. Funk, J. Takats, V. W. Day, *Organometallics* **1994**, 13, 2109-2112.
- [98] Y. Xu, N. W. Alcock, G. J. Clarkson, G. Docherty, G. Woodward, M. Wills, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4105-4107.

- [NIC] Diese Substanz wurde bereitgestellt bzw. diese Reaktion wurde durchgeführt von *Herrn Dr. Nicolas Leconte* während seiner Zeit als Post-Doktorand im Arbeitskreis von *Prof. Dr. A. Berkessel, Universität zu Köln*.
- [OMC] Diese Substanz wurde bereitgestellt bzw. diese Reaktion wurde durchgeführt von *Frau Ong Mei Ching* während ihrer Zeit als Doktorandin im Arbeitskreis von *Prof. Dr. A. Berkessel, Universität zu Köln*.
- [RB] Diese Substanz wurde bereitgestellt bzw. diese Reaktion wurde durchgeführt von *Frau Rosalba Bellini* (Arbeitskreis von *Prof. Dr. J. N. H. Reek, University of Groningen, Niederlande*) im Rahmen eines Kooperationsprojektes.
- [SRE] Diese Substanz wurde bereitgestellt bzw. diese Reaktion wurde durchgeführt von *Herrn Sebastian Reichau* während seiner Zeit als Diplomand bzw. Doktorand im Arbeitskreis von *Prof. Dr. A. Berkessel, Universität zu Köln*.

9.2 Verwendete Abkürzungen

Å	Ångström
B	magnetische Flussdichte
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
br.	breit(es)
Bu	Butyl
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CD	Circularer Dichroismus
Chx	Cyclohexyl
Cp	Cyclopentadienyl
CpO	Cyclopentadienon
CpOH	Cyclopentadienylalkohol
Cy	Cyclohexyl
d	Tag(e), oder: Dublett
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	1,2-Dimethoxyethan
E	Energie
e	Elementarladung
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss (engl. enantiomeric excess)
EI-MS	Elektronen-Impact-Massenspektrometrie
<i>ent</i>	Enantiomer/enantiomer
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESI-MS	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie
eq	Äquivalent(e)
er	Enantiomerenverhältnis (engl. enantiomeric ratio)
Et	Ethyl
FT-IR	Fourier Transformations-Infrarotspektroskopie
G	Gibbs Energie, freie Enthalpie
GC-MS	Gaschromatograph mit massensensitivem Detektor
h	Stunde(n)
HR	hochaufgelöst (engl. high resolution)
Hz	Hertz
i.D.	Innendurchmesser
I.S.	Isomerieverschiebung (engl. isomeric shift)
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IRC	intrinsische Reaktionskoordinate (engl. intrinsic reaction coordinate)
J	Kopplungskonstante
Kat.	Katalysator
Krist.	Kristall(isation)
L	Ligand
Lit.	Literatur
m	Multipllett
Me	Methyl

min	Minute(n), oder: Minimum
MS	Molsieb
MTBE	Metyl- <i>tert.</i> -butylether
n.b.	nicht bestimmt
NBO	natural bond orbital(s)
neg.	negativ
NMR	Kernmagnetische Resonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
ORTEP	Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot
Ox.	Oxidation
ox.	oxidativ(e)
Ph	Phenyl
pos.	positiv
ppm	parts per Million
PSE	Periodensystem der Elemente
Q.S.	Quadrupolaufspaltung (engl. quadrupole splitting)
quant.	Quantitativ
rac	racemisch
red.	reduktiv(e)
SCF	(engl.) self consistent field
R _f	Response-Factor
RT	Raumtemperatur
S	Spinmultiplizität
S.	Seite
s	Singulett
s.	siehe
s.u.	siehe unten
Smp.	Schmelzpunkt
Subst.	Substrat
t	Triplett
T	Temperatur, oder: Tesla (Einheit)
Tab.	Tabelle
<i>t</i> Bu	tertiär-Butyl
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Toluol
TS	Übergangszustand (engl. transition state)
TMS	Trimethylsilyl
ÜM	Übergangsmetall
unbest.	unbestimmt(e)
v.	sehr (engl. very)
vgl.	vergleiche
zw.	zwischen

9.3 Zusammenfassung im Sinne der Promotionsordnung

Verschiedene Derivate der von Casey als bifunktionaler Hydrierkatalysator eingesetzten Hmd-Hydrogenasemodellverbindung Dicarbonylhydro[(1,2,3,3a,7a- η^5)4,5,6,7-tetrahydro-2-hydroxy-1,3-bis(trimethylsilyl)-1H-inden-1-yl]eisen wurden hergestellt. Es wurden Methoden zur Generierung der katalytisch aktiven und gleichzeitig zersetzungsempfindlichen Eisenhydridverbindungen *in situ* aus stabilen Eisencarbonylvorstufen durch Decarbonylierung unter Wasserstoffatmosphäre entwickelt. Die Katalysatoren wurden erfolgreich zur Hydrierung von Carbonylverbindungen und eines Imins eingesetzt.

Des Weiteren wurden erstmals chirale Varianten dieses Katalysatorsystems durch Substitution eines Carbonylliganden durch chirale binolbasierte Phosphoramiditliganden hergestellt und in der asymmetrischen Hydrierung von Carbonylverbindungen eingesetzt. Dabei wurden Ausbeuten von bis zu 74% und Enantiomerenüberschüsse von bis zu 62% bei der Hydrierung von Acetophenon zu (*R/S*)-1-Phenylethanol unter Verwendung von H₂ als Wasserstoffquelle erhalten.

Die Strukturen der Phosphoramiditliganden wurden systematisch variiert, um deren Relevanz für die Aktivität und die Enantioselektivität der Katalysatoren zu untersuchen. Dabei wurde unter anderem festgestellt, dass die Präsenz großer Substituenten in 3- und in 3'-Position des Binaphthylsystems ebenso wie am Aminstickstoffatom einen der „natürlichen“ Enantioselektivität des Binaphthylringsystems entgegengesetzten Effekt haben. In einigen Fällen wurde hierdurch (trotz gleicher Konfiguration des Binaphthylringsystems) die Enantioselektivität umgekehrt, so dass bevorzugt das andere Produktenantiomer gebildet wurde als beim Vorhandensein kleiner Substituenten in den genannten Positionen. In den aktiven Eisenhydridkatalysatoren ist das Eisenatom selbst ein Chiralitätszentrum.

Die Reaktionsmechanismen der Wasserstoffaufnahme vom dehydrogenierten Eisenkomplex zum aktiven Katalysator, und die Mechanismen des Wasserstofftransfers von letzterem auf Carbonylverbindungen und auf Imine wurden mit dichtefunktionaltheoretischen Methoden für das reale Katalysatorsystem untersucht. Die Wasserstoffaufnahme kann entweder durch die intramolekulare Spaltung des Wasserstoffmoleküls zwischen dem Eisenatom und dem Sauerstoffatom im Cyclopentadienonliganden erfolgen, oder über einen intermediär gebildeten nicht-klassischen Diwasserstoffkomplex unter Alkohol- oder Aminkatalyse verlaufen. In den katalysierten Reaktionspfaden findet die Spaltung des Wasserstoffmoleküls

intermolekular zwischen dem Eisenatom und dem Sauerstoff- bzw. dem Aminstickstoffatom des Alkohol-/Aminkatalysators statt, während gleichzeitig das Hydroxyl- oder Aminproton auf das Sauerstoffatom des Cyclopentadienonliganden übertragen wird.

Die Hydrierung von Carbonylverbindungen verläuft in einem symmetrischen konzertierten Prozess, während die Hydrierung von Iminen ein zweistufiger Vorgang ist. In letzterem wird zunächst das Proton vom Eisenkatalysator auf das Iminstickstoffatom übertragen. Auf die hierbei gebildete Iminiumspezies wird anschließend in einem zweiten Schritt das Hydrid transferiert.

Intermediate des Katalysezyklus wurden unter anderem ^{57}Fe -mößbauerspektroskopisch analysiert und Strukturzuordnungen über den Vergleich mit (erneut unter Verwendung von DFT-Methoden) berechneten ^{57}Fe -Mößbauerparametern vorgenommen.

9.4 Abstract

Numerous derivatives of the bifunctional hydrogenation catalyst dicarbonylhydro[(1,2,3,3a,7a- η^5)4,5,6,7-tetrahydro-2-hydroxy-1,3-bis(trimethylsilyl)-1*H*-inden-1-yl]iron, which was first used as a catalyst by *Casey*, and which serves as a functional analog of the Hmd-hydrogenases, were synthesized. Methods were developed for the formation of the catalytically active species *in situ*, because the iron hydrides are susceptible to decomposition. To this end, stable precursors were decarbonylated by either uv-irradiation or by reaction with trimethylamine-*N*-oxide under an atmosphere of hydrogen. The catalysts were successfully applied in the hydrogenation of carbonyl compounds and of an imine.

Furthermore, for the first time, chiral derivatives of this catalyst system were synthesized by substitution of one carbonyl ligand with chiral binol-based phosphoramidite ligands. The chiral catalysts were successfully applied in the asymmetric hydrogenation of carbonyl compounds with H_2 as the ultimate hydrogen source. Yields of up to 74 % and enantiomeric excesses of up to 62 % were obtained in the hydrogenation of acetophenone to (*R/S*)-1-phenylethanol.

Different structural features of the phosphoramidite ligands were systematically varied to investigate their relevance for the catalytic activity and the enantioselectivity. Among other findings, it was determined that the presence of large substituents in 3- and in 3'-position of the binaphthyl system as well as of large groups on the amine nitrogen atom have an effect on the enantioselectivity, which contradicts the "natural" enantioselectivity of the binaphthyl ring system. In some cases this leads to inverted selectivity, which results in the preferred formation of the opposite product enantiomer despite of the same configuration of the binaphthyl system. In the active catalysts, the iron atom itself becomes a center of chirality.

The reaction mechanisms of the hydrogen uptake of the dehydrogenated complexes to the iron hydrides and of the hydrogen transfer from the catalysts to carbonyl compounds and to imines were studied by means of the density functional theory for the real catalyst system. The hydrogen uptake can either proceed via intramolecular hydrogen splitting between the iron atom and the cyclopentadienone ligand's oxygen atom, or via an intermediately formed non-classical dihydrogen complex. From the latter one, the hydrogen splitting can occur in an intermolecular fashion with assistance of either an alcohol or an amine molecule. In these catalyzed reactions, the H_2 molecule is split between the iron atom and the oxygen atom or

the nitrogen atom of the alcohol/amine catalyst, while at the same time the hydroxyl proton or amine proton is being transferred to the oxygen atom in the cyclopentadienone ligand.

The hydrogenation of carbonyl compounds proceeds in a symmetrical concerted fashion, while the hydrogenation of imines is a two step process. In the latter one, the proton is being transferred from the iron catalyst to the imine nitrogen atom in a first step. The catalyst's hydride is then transferred to the thereby formed iminium species in a discrete second step.

Intermediates of the catalytic cycle were analyzed by several methods, including ^{57}Fe -Mössbauer spectroscopy. Structures were assigned to the measured ^{57}Fe -Mössbauer spectra by correlation of the experimental parameters with calculated parameters. The calculations were again conducted within the framework of the density functional theory.

9.5 Erklärung

„Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe, dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist (mit Ausnahme des bereits in der Zeitschrift *ChemCatChem* veröffentlichten Artikels, DOI: 10.1002/cctc.201000428), sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von *Herrn Professor Dr. Albrecht Berkessel* betreut worden.“

Köln 2011

9.6 Lebenslauf

Zur Person Adrian von der Höh
Luxemburger Str. 284
D-50937 Köln

Geburtsdatum 30. Oktober 1981

Geburtsort Dortmund

Nationalität Deutsch

Familienstand ledig

Schulbildung

1988 – 1992 Besuch der Sonnenhangschule (Grundschule) in Siegen-Seelbach.

1992 – 2001 Besuch des Peter-Paul Rubens Gymnasiums in Siegen.

Juni 2001 Erlangung der allg. Hochschulreife am Peter-Paul Rubens Gymnasium in Siegen.

Dienst im Katastrophenschutz

seit 2001 Dienst in der Fachgruppe „Führung und Kommunikation“ beim Technischen Hilfswerk (THW), Ortsverband Siegen. Seit 2008 im Rang eines Zugführers.

Hochschulstudium

Oktober 2001 – September 2003 Chemiestudium an der Universität Siegen.

Oktober 2003 – Dezember 2006 Chemiestudium an der Universität zu Köln.

Januar 2007 – Juli 2007 Diplomarbeit mit dem Titel „Versuche zur metallfreien Transferhydrierung“ im Arbeitskreis von *Prof. Dr. A. Berkessel* im Institut für Organische Chemie an der Universität zu Köln.

Juli 2007 Studienabschluss: Diplom-Chemiker.

Promotion

Juli 2007 – Mai 2011 Anfertigung der Doktorarbeit zum Thema „Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Hydrierung mit edelmetallfreien bifunktionalen Katalysatoren“ im Arbeitskreis von *Prof. Dr. A. Berkessel* im Department für Chemie der Universität zu Köln.